

# Beschreibung der stationären optischen Eigenschaften offener Molekularsysteme mittels Dichtematrixpropagation



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium**  
**(Dr. rer. nat.)**

im Fach Physik  
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Diplom-Physiker Frank Neugebauer  
geboren am 8. August 1967 in Bernau

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin  
Prof. Dr. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Prof. Dr. J. Rabe

Gutachter: 1. Dr. habil. V. May (Humboldt-Universität zu Berlin)  
2. Prof. M. Chergui (Universität Lausanne)  
3. Dr. habil. J. Röseler (Humboldt-Universität zu Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung : 11. Juni 1998



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Dichtematrixtheorie offener Molekularsysteme</b>	<b>8</b>
2.1	Der reduzierte statistische Operator des relevanten Systems . . . . .	8
2.2	Die Beschreibung der Umgebung als Bad harmonischer Oszillatoren .	10
2.3	Die Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator in der Zustandsdarstellung . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Die zeitabhängige Formulierung des stationären Absorptionskoeffizienten</b>	<b>13</b>
3.1	Ableitung der zeitabhängigen Formulierung des linearen Absorptionskoeffizienten im Rahmen der Dichtematrixtheorie . . . . .	14
3.2	Spezialfall der verschwindenden Umgebungswechselwirkung: Die Hellnerformel . . . . .	17
3.3	Die Entwicklung nach den Eigenzuständen des relevanten Systems . .	17
<b>4</b>	<b>Lichtstreuung an Molekülen in dissipativer Umgebung</b>	<b>20</b>
4.1	Ableitung der dynamische Formulierung des Raman–Streuquerschnitts	21
4.2	Durchführung der Rotating Wave Approximation . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Einfaches Modellsystem: Die lineare Absorption an der OH–Streckschwingung von Wasser</b>	<b>27</b>
5.1	Systembeschreibung . . . . .	27
5.2	Numerische Ergebnisse . . . . .	30

<b>6</b>	<b>Interferenzstrukturen in den UV–Absorptionsbanden matriximmobilisierten NO</b>	<b>34</b>
6.1	Systembeschreibung und Modellbildung . . . . .	34
6.2	Fano–Effekt an Phonon–verbreiterten Absorptionsbanden . . . . .	38
6.3	Numerische Ergebnisse für NO in Kr–Matrizen – Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	40
<b>7</b>	<b>Die Photodissoziation von HCl in Ar–Matrizen</b>	<b>44</b>
7.1	Beschreibung des Modellsystems . . . . .	46
7.2	Linearer Absorptionskoeffizient . . . . .	49
7.3	Elektronische Basis für den statistischen Operator des relevanten Systems . . . . .	51
7.4	Gemischte Darstellung für die reduzierte Dichtematrix . . . . .	52
7.5	Symmetriangepaßte Kugelflächenfunktionen . . . . .	54
7.6	Berechnete Spektren in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke an die Umgebung . . . . .	58
7.7	Aussagen über die Dynamik des H–Atoms . . . . .	60
<b>8</b>	<b>Modellsystem zur theoretischen Untersuchung des Ramaneffektes an Molekülen in Umgebung</b>	<b>71</b>
8.1	Beschreibung des Modellsystems . . . . .	71
8.2	Die Temperaturabhängigkeit der Stokes– und anti–Stokesbanden . . .	73
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>78</b>
<b>A</b>	<b>Rotating Wave Approximation</b>	<b>81</b>
<b>B</b>	<b>Die numerische Berechnung der symmetriangepaßten Kugelflächenfunktionen der Gruppe <math>O_h</math></b>	<b>84</b>
B.1	Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen . . . . .	84
B.2	Die Erzeugung der symmetrie–adaptierten Kugelflächenfunktionen . .	88

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entwicklung der Technologie zur Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse eröffnete in den letzten Jahren den Weg zu einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen [1,2]. Die sich dadurch ergebenden Möglichkeiten der Steuerung chemischer Reaktionen durch gezielte optische Anregung begründeten ein neues Forschungsgebiet: die Femto-Sekunden-Chemie. A. H. Zewail gelang es erstmals, die Schwingungsbewegung von Molekülen auf einer Zeitskala von einigen fs zu beobachten [3]. Auch auf der theoretischen Seite beweist die große Anzahl der Publikationen zur Ultrakurzzeitdynamik molekularer Systeme die Aktualität des neuen Forschungsgebietes [4,5].

Allerdings finden sich immer wieder interessante molekulare Systeme, für die kein geeignetes fs-Lasersystem zur Verfügung steht. Insbesondere für Moleküle, deren Anregungsenergie im ultravioletten Spektralbereich liegt, stellt oftmals das Synchrotron die einzige Strahlungsquelle hinreichender Intensität dar. Die damit erreichbaren Zeitaufösungen liegen weit über der charakteristischen Zeitskala der untersuchten Molekulardynamik.

In diesen Fällen muß ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die Kurzzeitdynamik des molekularen Systems zu untersuchen. Stationäre Spektren, wie zum Beispiel die lineare Absorption, enthalten die gewünschte Information auf eine indirekte Art und Weise. Frequenz- und Zeitabhängigkeit der Polarisierung des betrachteten Moleküls sind über eine Fouriertransformation miteinander verbunden. Diese komplementäre Methode des Studiums dynamischer Phänomene wurde insbesondere von E. J. Heller verwendet [6,7]; heute gehört Wellenpaketpropagation zu den Standardmethoden der theoretischen Untersuchung molekularer Systeme in der Gasphase.

Experimente in der kondensierten Phase können jedoch mit dieser Methode der Wellenpaketpropagation nicht exakt beschrieben werden, denn Systeme in der kondensierten Phase enthalten zu viele Freiheitsgrade. Die sich immer weiter entwickelnde Rechentechnik bringt es zwar mit sich, daß die behandelten molekularen Systeme immer komplexer werden können. Allerdings wird die Anzahl der numerisch handhab-

baren Freiheitsgrade eines quantenmechanischen Systems auch in nächster Zukunft noch in der Nähe von 10 bleiben. Die numerische Untersuchung der quantenmechanischen Molekulardynamik bleibt damit auf zwei- oder drei-atomige Moleküle oder auf Moleküle mit einer ausgeprägten Symmetrie beschränkt. Die theoretische Beschreibung der Dynamik größerer Systeme erfordert eine Näherungsmethode, die die Anzahl der quantenmechanischen Freiheitsgrade reduziert. Insbesondere das theoretische Studium der Dynamik offener Molekularsysteme, bei denen ein Energieaustausch zwischen dem untersuchten Molekül und der makroskopischen Umgebung möglich ist, bedarf der Anwendung von Näherungen.

Ausgangspunkt der theoretischen Beschreibung ist die Unterteilung des Gesamtsystems in ein relevantes System und in eine Umgebung. Die quantenmechanische Dynamik des relevanten Systems wird unter näherungsweise Berücksichtigung des Einflusses der Umgebung beschrieben. Für die Dynamik der Umgebung existieren verschiedene Ansätze.

Der quantenmechanisch-klassische Ansatz beschreibt die Dynamik der Umgebung durch Newtonsche Bewegungsgleichungen. Die Behandlung der Umgebung als klassisches System vernachlässigt allerdings quantenmechanische Nullpunktsschwingungen und kann den Energietransfer zwischen System und Umgebung für tiefe Temperaturen nur schlecht beschreiben. Die simple Anwendung des quantenmechanisch-klassischen Ansatzes zur Spektrenberechnung mittels Wellenpaketpropagation führt zu negativen Absorptionskoeffizienten [8], ein Nachteil, der durch die Einführung Gaußscher Wellenpakete [9] behoben werden kann.

Besser an den quantenmechanischen Charakter der Umgebung angepaßt sind die “time-dependent self-consistent-field” (TDSCF) Methoden. Dabei wird ein Separationsansatz für die Wellenfunktion des Gesamtsystems benutzt, um gemittelte Schrödingergleichungen für einzelne Systemkomponenten abzuleiten [10–12].

Im Haken-Strobl-Reineker-Modell beschreibt man den Einfluß der Umgebung auf das relevante System durch eine stochastische Kraft, für die phänomenologische Annahmen gemacht werden. Auf den mikroskopischen Sachverhalt der Wechselwirkung von relevantem System und Umgebung wird dabei nicht eingegangen. Dadurch sind diese Methoden auf eine breite Palette von Systemen anwendbar [13–15].

Die Dichtematrixtheorie schließlich behandelt sowohl das relevante System als auch die Umgebung quantenmechanisch. Durch Spurbildung über die Freiheitsgrade der Umgebung wird aus dem statistischen Operator des Gesamtsystems der reduzierte statistische Operator des relevanten Systems gewonnen. Mittels einer Störungstheorie, die die Wechselwirkung zwischen relevantem System und Umgebung als klein voraussetzt, wird für den reduzierten statistischen Operator eine Bewegungsgleichung abgeleitet. Somit kann die Dynamik des relevanten Systems unter Einfluß einer quantenmechanischen Umgebung beschrieben werden [16, 19, 20]. Diese Beschreibung ist dabei mikroskopisch begründet und verzichtet auf Einführung phäno-

menologischer Parameter.

In der vorliegenden Arbeit werden die Vorzüge der dynamischen Formulierung stationärer optischer Funktionen mit den Vorzügen der Beschreibung des Systems durch die Dichtematrixtheorie verknüpft. Die in der Gasphase äußerst erfolgreiche Methode der Wellenpaketpropagation wird auf den Fall molekularer Systeme in der kondensierten Phase erweitert. Am Beispiel des linearen Absorptionskoeffizienten und des Raman–Streuquerschnitts werden die Gleichungen abgeleitet, die die stationäre optische Funktion  $\alpha(\omega)$  bzw.  $\sigma(\omega)$  mit einer Dichtematrixpropagation verbinden. Dadurch gelingt es, den Einfluß der Umgebungstemperatur auf das Spektrum, auf natürliche Art und Weise in die Theorie zu integrieren.

Ziel der Arbeit ist es zu zeigen, daß die Methode der Dichtematrixpropagation zuverlässige Berechnungen der linearen Absorption bzw. des Raman–Streuquerschnitts molekularer Systeme in der kondensierten Phase erlaubt. Daß die Dichtematrixpropagation für die Berechnung dynamischer optischer Messgrößen eine akkurate Methode darstellt, wurde schon in [17, 18, 27], um nur einige Arbeiten zu nennen, ausführlich nachgewiesen.

Zu diesem Zweck wird zunächst in Kapitel 2 auf die Grundlagen der Dichtematrixtheorie eingegangen, die zur Ableitung der dynamischen Formulierung stationärer optischer Funktionen erforderlich sind. Dabei wird durch die Einführung des reduzierten statistischen Operators und des effektiven Liouville–Operators die Anzahl der zu berücksichtigenden Freiheitsgrade drastisch reduziert. Die große Anzahl von Freiheitsgraden war ja die Ursache für das Versagen der Methode der Wellenpaketpropagation für molekulare Systeme in der kondensierten Phase.

In Kapitel 3 findet sich die Ableitung der dynamischen Formulierung des linearen Absorptionskoeffizienten. Dazu wird von der linearen–Antwort–Theorie ausgegangen und die lineare Suszeptibilität im Rahmen der Dichtematrixtheorie beschrieben. Es wird gezeigt, daß die Methode der Wellenpaketpropagation als Spezialfall in der abgeleiteten Formel enthalten ist. Anschließend wird die Linienform der Absorptionsslinien des molekularen Systems diskutiert.

Kapitel 4 gibt die Ableitung der Formel für den Raman–Streuquerschnitt an. Das elektrische Feld der anregenden Strahlung wird dabei explizit und nicht störungstheoretisch in den Hamiltonoperator des Systems integriert. Die abgeleitete Formel gibt daher Anlaß zu von der elektrischen Feldstärke abhängigen Effekten beliebiger Ordnung. Die Ankopplung an das quantisierte Strahlungsfeld erlaubt die gemeinsame Behandlung von Raman–Streuung und Fluoreszenz des molekularen Systems im Rahmen der vorgestellten Theorie.

Daran anschließend wird an drei konkreten Beispielen die Leistungsfähigkeit der Methode zur Berechnung der linearen Absorption unter Beweis gestellt. Anhand der IR–Absorption an der OH–Streckschwingung von Wasser wird in Kapitel 5 die

Theorie auf ein einfaches System angewandt. Dabei wird gezeigt, wie die Umgebungstemperatur die resultierenden Absorptionsspektren beeinflusst.

In Kapitel 6 steht mit der UV-Absorption von NO in Ar-Matrizen ein System zur Diskussion, das experimentell gut untersucht ist [44–46, 52] und das Interferenzerscheinungen im Spektrum aufweist, die von einer Konfigurationswechselwirkung der beteiligten elektronischen Zustände herrühren. Die Größe dieser Wechselwirkung wird durch den Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren bestimmt.

Das numerisch aufwendigste System dieser Arbeit, die UV-Absorption bei der Photodissoziation von HCl in Ar-Matrizen, wird in Kapitel 7 behandelt. Für dieses System wird die Theorie in einer gemischten Energie–Orts–darstellung entwickelt, wodurch sich die Berechnung der linearen Absorption auf die Propagation eines dreidimensionalen Wellenpaketes im Ortsraum zurückführen läßt. Diese numerisch anspruchsvolle Aufgabe wird gelöst durch eine Entwicklung nach symmetrie-angepaßten Kugelflächenfunktionen. Bei der Diskussion der Dynamik des H-Atoms wird die Frage geklärt, wie die Wechselwirkung des HCl mit den Phononen der Ar-Matrix die Dissoziation des HCl beeinflusst.

In Kapitel 8 wird ein theoretisches Modellsystem konstruiert, an dem Temperaturabhängigkeit des Raman-Streuspektrums untersucht wird. Auch im Falle nichtlinearer Wechselwirkung zwischen relevantem System und elektrischem Feld des eingestrahlten Lichtes ist mit Hilfe der Dichtematrixpropagation eine Berechnung des stationären Streuspektrums möglich.

Kapitel 9 schließlich enthält eine zusammenfassende Wertung der vorangegangenen Abschnitte. Es läßt sich feststellen, daß durch die Methode der Dichtematrixpropagation tatsächlich die Möglichkeit geschaffen wurde, stationäre optische Funktionen molekularer Systeme in kondensierter Phase zu berechnen. Einige Perspektiven zukünftiger Forschungsarbeit werden zum Abschluß der Arbeit kurz angesprochen.



# Kapitel 2

## Dichtematrixtheorie offener Molekularsysteme

Eine geeignete Methode zur theoretischen Untersuchung offener molekularer Systeme ist die Dichtematrixtheorie [21, 23–25]. Die Dichtematrixtheorie erlaubt die Beschreibung der Dynamik eines quantenmechanischen Systems, welches an eine makroskopische Umgebung gekoppelt ist. Durch die Unterteilung des Gesamtsystems in relevantes System und Umgebung ist es möglich, die Anzahl der zur Beschreibung der Dynamik des relevanten Systems erforderlichen Freiheitsgrade wesentlich zu reduzieren. Dadurch wird die numerische Behandlung der Dynamik von Molekülen in Situationen, in denen man die Wechselwirkung mit der Umgebung nicht vernachlässigen kann (z. B. in Lösung oder im Festkörper) erst durchführbar.

### 2.1 Der reduzierte statistische Operator des relevanten Systems

Die Unterteilung des Gesamtsystems in einen relevanten Anteil und die Umgebung findet sich wieder im Aufbau des Hamiltonoperators des Gesamtsystems  $H$ ,

$$H = H_S + H_R + H_{SR} . \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $H_S$  den Hamiltonoperator des relevanten Systems,  $H_R$  den Hamiltonoperator der Umgebung und  $H_{SR}$  ist die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung. Der Zustand des Gesamtsystems läßt sich mit Hilfe des statistischen Operators  $\hat{W}$  beschreiben, dessen Dynamik durch die Liouville–Gleichung bestimmt wird. Durch Spurbildung über die Umgebungsfreiheitsgrade erhält man aus  $\hat{W}$  den reduzierten statistischen Operator  $\hat{\varrho}$  des relevanten Systems.

$$\hat{\varrho}(t) = Tr_R \overset{n}{\hat{W}(t)} \overset{o}{} \quad (2.2)$$

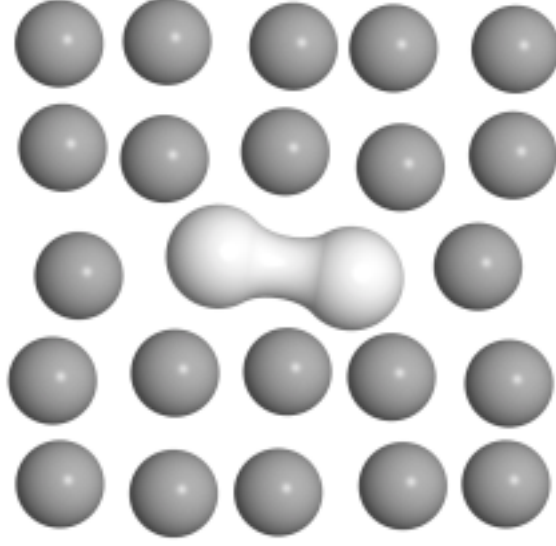


Abbildung 2.1: Ein zwei-atomiges Molekül soll als Standardbeispiel dienen, um die Wechselwirkung eines relevanten Systems mit seiner Umgebung zu verdeutlichen.

Die Ableitung der Bewegungsgleichung für  $\hat{\varrho}$  läßt sich für den Fall schwacher System–Umgebungswechselwirkung mit der Projektionsoperatormethode [19–21] durchführen.

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}(t) = -i\mathcal{L}_{\text{eff}}\hat{\varrho}(t) \quad (2.3)$$

$\mathcal{L}_{\text{eff}}$  wird effektiver Liouville–Operator genannt und setzt sich zusammen aus  $\mathcal{L}_S$ , dem Liouville–Operator des relevanten Systems und  $\mathcal{R}$ , dem Relaxationssuperoperator.

$$\mathcal{L}_{\text{eff}} = \mathcal{L}_S + \mathcal{R} \quad \mathcal{L}_S = [H_S, \cdot] \quad (2.4)$$

Die konkrete Form von  $\mathcal{R}$  ergibt sich aus weiteren Annahmen über die System–Umgebungswechselwirkung. Eine Taylorentwicklung von  $H_{\text{STR}}$  um die Gleichgewichtswerte der Systemfreiheitsgrade ( $\{q_j\}$ ) und der Umgebungsfreiheitsgrade ( $\{Z_i\}$ ) führt zu einer Faktorisierung der System–Umgebungswechselwirkung in einen Anteil  $K_a(\{q_j\})$ , der nur von den Systemfreiheitsgraden abhängt und in einen Anteil  $\Phi_a(\{Z_i\})$ , der nur von den Umgebungsfreiheitsgraden abhängt.

$$H_{\text{STR}} = \sum_a \Phi_a(\{Z_i\})K_a(\{q_j\}) \quad (2.5)$$

Die Summe läuft dabei über eine gewisse Anzahl von Wechselwirkungskanälen  $a$ . Unter der Annahme, daß der statistische Operator  $\hat{W}$  des Gesamtsystems beim Einschalten der Störung  $H_{\text{STR}}$  in den Gleichgewichts–statistischen Operator der

Umgebung  $\hat{\rho}_R^{\text{eq}}$  und in  $\hat{\rho}(0)$  faktorisiert ( $\hat{W}(0) = \hat{\rho}_R^{\text{eq}}\hat{\rho}(0)$ ), läßt sich für den Relaxationssuperoperator finden: [27, 28]

$$\mathcal{R}\hat{\rho}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_a^n [K_a, \Lambda_a \hat{\rho}(t)] - \sum_a^h K_a, \hat{\rho}(t) \Lambda_a^{+io} . \quad (2.6)$$

Dabei wurde als Abkürzung

$$\Lambda_a = \sum_b^X \int_0^t dt \text{Tr}_R \{ \hat{\rho}_R^{\text{eq}}(0) \Phi_a(t) \Phi_b(0) \} K_b(-t) \quad (2.7)$$

verwendet. Bei der Ableitung von Gleichung (2.6) wurde von der Markov-Näherung Gebrauch gemacht. Diese Näherung erfordert, daß die Korrelationszeit der Umgebungsfreiheitsgrade kurz ist verglichen mit allen charakteristischen Zeiten des relevanten Systems. In der vorliegenden Arbeit soll die Markov-Näherung immer als gerechtfertigt betrachtet werden.

Zur Vervollständigung der Terminologie führen wir den Propagationssuperoperator

$$\mathcal{G}(t, t_0) = T \exp \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{L}_{\text{eff}}(\tau) \quad (2.8)$$

ein.  $T$  bezeichnet in obiger Gleichung den Zeitordnungsoperator. Für den Fall eines zeitunabhängigen Systemhamiltonoperators gilt

$$\mathcal{G}(t, t_0) = \exp[-i\mathcal{L}_{\text{eff}}(t - t_0)] . \quad (2.9)$$

Es gilt

$$\hat{\rho}(t) = \mathcal{G}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) . \quad (2.10)$$

## 2.2 Die Beschreibung der Umgebung als Bad harmonischer Oszillatoren

Die Umgebung wird häufig als ein großes Ensemble harmonischer Oszillatoren dargestellt. Für in einen Festkörper eingebettete Moleküle ist dieser Ansatz sicherlich vernünftig, da sich die Gitterschwingungen nach einer Normalmodenanalyse immer als Summe harmonischer Oszillatoren darstellen lassen. Für große Moleküle (z. B. Eiweiße), bei denen nur bestimmte Teile des Makromoleküls das relevante System darstellen, können die Schwingungen des restlichen Moleküls selbst die Umgebung bilden. Auch in diesem Fall führt eine Normalmodenanalyse zu einem Ensemble harmonischer Oszillatoren.

Es sei

$$H_R = \sum_{\xi} \hbar \omega_{\xi} b_{\xi}^{\dagger} b_{\xi} \quad (2.11)$$

der Hamiltonoperator des Phononenbades, wobei die Summe über alle Normalmoden  $\xi$  läuft. Die  $b_{\xi}^{\dagger}$  und  $b_{\xi}$  sind die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren der Mode  $\xi$ . Der aus der Taylorentwicklung von  $H_{\text{SIR}}$  gewonnene Umgebungsanteil  $\Phi_a$  schreibt sich dann

$$\Phi_a = \sum_{\xi} \hbar k_{\xi}(a) (b_{\xi} + b_{\xi}^{\dagger}) \quad (2.12)$$

wobei die  $k_{\xi}(a)$  das Gewicht der Mode  $\xi$  für den Wechselwirkungskanal  $a$  angeben. Für die Operatoren  $\Lambda_a$  folgt:

$$\Lambda_a = \hbar^2 \sum_{b,0}^{\infty} \int_0^{\infty} dt \gamma_{ab}(t) K_b(-t) \quad (2.13)$$

Die Größe  $\gamma_{ab}(t)$  ist die Fouriertransformierte des energieabhängigen Ausdrucks

$$\gamma(\omega) = 2\pi J_{ab}(\omega) (1 + n(\omega)) \quad (2.14)$$

$J_{ab}(\omega)$  wird Spektraldichte der Umgebungsfreiheitsgrade genannt und über die Boseverteilung  $n(\omega) = 1/(\exp(\hbar\omega/kT) - 1)$  wird an dieser Stelle die Temperatur  $T$  der Umgebung in die Theorie eingeführt.

Für die Spektraldichte läßt sich zeigen:

$$J_{ab}(\omega) = \sum_{\xi} k_{\xi}(a) k_{\xi}(b) (\delta(\omega - \omega_{\xi}) - \delta(\omega + \omega_{\xi})) \quad (2.15)$$

Sind keine mikroskopischen Informationen über das Phononenspektrum, insbesondere über die  $k_{\xi}$ , verfügbar, so wird häufig ein Ansatz für die Spektraldichte der Umgebungsfreiheitsgrade gemacht. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf den Fall einer konstanten Spektraldichte  $J_0$ . Mit der weiteren Annahme, daß wir uns im folgenden auf nur einen einzigen Wechselwirkungskanal  $a$  beschränken können, verbleibt  $J_0$  als der einzige Parameter, der die Kopplung des relevanten Systems an die Umgebung beschreibt. Die  $K_a$ , die den Systemanteil von  $H_{\text{SIR}}$  darstellen, müssen allerdings für ein konkretes System jeweils noch bestimmt werden.

## 2.3 Die Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator in der Zustandsdarstellung

Es sei  $\{|m\rangle\}$  ein vollständiger Satz von Eigenzuständen des Hamiltonoperators  $H_S$  zu der jeweiligen Eigenenergie  $E_m$ . Die Zustandsdarstellung des reduzierten statisti-

schen Operators definiert dann die reduzierte Dichtematrix (RDM) des Systems:

$$\varrho_{mn} = \langle m | \hat{\varrho} | n \rangle . \quad (2.16)$$

Für die Bewegungsgleichung (2.3) folgt:

$$\frac{d}{dt} \varrho_{mn} = -i \omega_{mn} \varrho_{mn} - \sum_{kl} R_{mn;kl} \varrho_{kl} , \quad (2.17)$$

wobei die  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  die Übergangsfrequenzen des Systems darstellen. Die Matrixelemente  $R_{mn;kl}$  des Relaxationssuperoperators (2.6) bilden den sogenannten Redfield-Tensor [29, 30]. Dieser läßt sich darstellen als:

$$R_{mnkl} = \delta_{km} \sum_j \Gamma_{njil}(\omega_{lj}) + \delta_{ln} \sum_j \Gamma_{mjik}(\omega_{kj}) - \Gamma_{kmnl}(\omega_{ln}) - \Gamma_{lnmk}(\omega_{km}) , \quad (2.18)$$

wobei die Dämpfungsmatrix  $\Gamma$  durch

$$\Gamma_{klmn}(\omega) = \frac{1}{2} K_{kl} K_{mn} \gamma(\omega) \quad (2.19)$$

definiert ist.  $\gamma(\omega)$  folgt aus Gleichung (2.14) und die  $K_{mn} = \langle m | K | n \rangle$  sind die Matrixelemente des Systemanteils an der System-Umgebungswechselwirkung (2.5). (Die Summe über die Wechselwirkungskanäle wurde zur Vereinfachung weggelassen.)

Der Redfield-Tensor verknüpft in der Bewegungsgleichung (2.17) die einzelnen Matrixelemente der reduzierten Dichtematrix miteinander. Die Vernachlässigung aller Komponenten des Redfield-Tensors, die verschiedene Nichtdiagonalelemente der reduzierten Dichtematrix miteinander verknüpfen, wird Säkularnäherung genannt. In dieser Näherung lassen sich die Dephasierungsraten  $\gamma_{mn}$  zwischen den Zuständen  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  bestimmen, die in dann allein die Dynamik der Nichtdiagonalelemente der reduzierten Dichtematrix bestimmen.

$$\gamma_{mn} = \sum_k \{ \Gamma_{mkkm}(\omega_{mk}) + \Gamma_{nknk}(\omega_{nk}) \} \quad (2.20)$$

Die in diesem Kapitel vorgestellten Grundlagen sind ausreichend, um den linearen Absorptionskoeffizienten und den Streuquerschnitt eines offenen Molekularsystems in einer dynamischen Formulierung abzuleiten. Weitergehende Betrachtungen finden sich z. B. in [19]. Auf die eher mathematisch orientierte Theorie der Dynamik reduzierter Dichtematrizen nach Lindblad [26] wurde nicht eingegangen.

## Kapitel 3

# Die zeitabhängige Formulierung des stationären Absorptionskoeffizienten

Die experimentelle Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten stellt ein wichtiges Instrument zur Untersuchung von Atomen, Molekülen und Clustern dar. Mit Hilfe theoretischer Betrachtungen können daran die Vorstellungen über den Aufbau der untersuchten Systeme überprüft werden. In der Molekülphysik hat sich zu diesem Zweck die auf Heller [6, 7] zurückgehende Methode der Wellenpaketpropagation etabliert. Dabei wird das Absorptionsspektrum eines Moleküls auf die Fouriertransformation der Dipol–Dipol–Korrelationsfunktion des Moleküls zurückgeführt. Allerdings werden die Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung auf nur eine sehr einfache Art und Weise behandelt: Die Dipol–Dipol–Korrelationsfunktion wird mit einem phänomenologischen Dämpfungsfaktor versehen; die sonst stark wie  $\sin(\Delta\omega T)/(\Delta\omega T)$  oszillierenden Linien im Absorptionsspektrum werden dadurch geglättet und verbreitert. Bei unendlich langer Propagationszeit  $T \rightarrow \infty$  würden sich  $\delta$ -Funktionen im Spektrum ergeben.

Mit Hilfe einer Theorie, die die Wechselwirkungen der untersuchten Systeme mit ihrer Umgebung berücksichtigt, ist es möglich, auf den phänomenologischen Dämpfungsfaktor zu verzichten. Diese Theorie, die sich auf der Dichtematrixtheorie molekularer Systeme in Umgebung aufbaut, soll in den nächsten Abschnitten entwickelt werden.

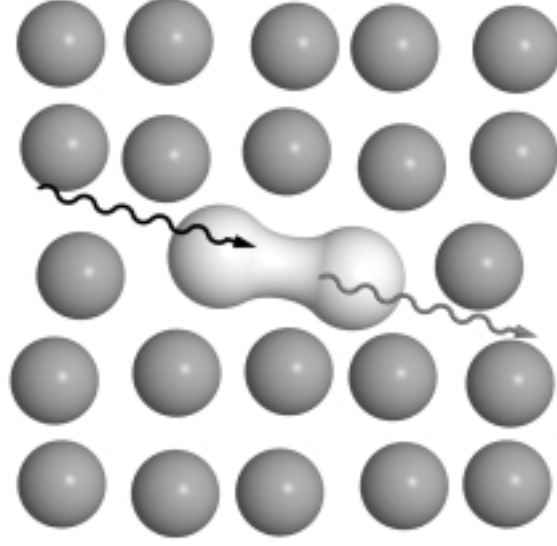


Abbildung 3.1: Die Vorgänge bei der Absorption von Licht an Molekülen werden häufig durch eine Umgebung kompliziert. Zur Beschreibung der Moleküldynamik muß das Gesamtsystem Molekül + Umgebung behandelt werden. Näherungsweise Vereinfachungen ergeben sich aus der Dichtematrixtheorie.

### 3.1 Ableitung der zeitabhängigen Formulierung des linearen Absorptionskoeffizienten im Rahmen der Dichtematrixtheorie

Aus der Elektrodynamik läßt sich eine Beziehung zwischen Absorptionskoeffizient, Polarisation  $P$  und elektrischer Feldstärke  $E$  im Medium ableiten [31]. Es gilt für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\omega)$ :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{nc} \operatorname{Im} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(t) , \quad (3.1)$$

wobei  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $n$  den Brechungsindex des Mediums bezeichnet. Die lineare Suszeptibilität  $\chi(t)$  ergibt sich aus der linearen-Antwort-Theorie zu

$$\chi(t) = n_{\text{mol}} \frac{i}{\hbar} \operatorname{Tr}_{\text{S+R}} \hat{W}_{\text{eq}}^{\text{n}} [\hat{\mu}(t), \hat{\mu}]^{\text{o}} . \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet  $\hat{W}_{\text{eq}}$  den Gleichgewichts-statistischen Operator eines einzelnen Moleküls und seiner Umgebung,  $\hat{\mu}$  ist der Dipoloperator des Moleküls. Da wir uns für

Systeme interessieren, bei denen die Absorption im betrachteten Spektralbereich am Molekül, d. h. am relevanten System stattfindet, und nicht in der Umgebung, nehmen wir an, daß der Dipoloperator  $\hat{\mu}$  nur im Raum der Systemfreiheitsgrade wirkt. Die Dichte  $n_{\text{mol}}$  der betrachteten Moleküle sei so klein, daß ihre gegenseitige Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Inhomogene Verbreiterung wird ebenfalls nicht berücksichtigt.

Die Spur in Gleichung (3.2) läuft sowohl über die Freiheitsgrade des relevanten Systems ( $Tr_S$ ) als auch über die Freiheitsgrade der Umgebung ( $Tr_R$ ). Diese soeben getroffene Aufteilung des Gesamtsystems findet sich im Hamiltonoperator wieder in der Form von Gleichung (3.3).

$$H = H_S + H_{SR} + H_R \quad (3.3)$$

Dabei ist  $H_S$  der Hamiltonoperator des relevanten Systems,  $H_R$  bezeichnet den Hamiltonoperator der Umgebung und  $H_{SR}$  ist die Wechselwirkung von relevantem System und Umgebung.

Ein Umschreiben der Zeitabhängigkeit der rechten Seite von Gleichung (3.2) liefert:

$$\chi(t) = n_{\text{mol}} \frac{i}{\hbar} Tr_S^n Tr_R^n \hat{\mu} e^{\Gamma_{\text{L}} t} \hat{\mu}, \hat{W}_{\text{eq}}^{i \circ o} . \quad (3.4)$$

Mit  $\mathcal{L}$  wurde der Liouville-Operator des Gesamtsystems eingeführt. Dieser wirkt innerhalb der Spur auf die Größe  $\hat{\mu}, \hat{W}_{\text{eq}}$ . Die sich aus dieser Form der Suszeptibilität ergebene lineare Absorption ähnelt der Formulierung von Heller, leider ist jedoch die Spur über die Umgebungsfreiheitsgrade in Gleichung (3.4) nicht auszuführen. Deswegen muß ein anderer Weg beschritten werden, um einen Ausdruck für die lineare Suszeptibilität abzuleiten, der nur Systemfreiheitsgrade enthält.

Zu diesem Zweck führen wir mit  $\hat{\rho}$  den reduzierten statistischen Operator des relevanten Systems ein. Im Kapitel 2 war für  $\hat{\rho}$  eine Bewegungsgleichung und der zugehörige effektive Liouville-Operator  $\mathcal{L}_{\text{eff}}$  abgeleitet worden. Wir ergänzen die Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}$  durch einen Term, der die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld  $E(t)$  in Dipolnäherung beschreibt.

$$H_F = -\hat{\mu}E(t) \text{ und } \mathcal{L}_F = [H_F, \cdot] \quad (3.5)$$

Der Superoperator der Zeitentwicklung (2.8) schreibt sich nun:

$$\mathcal{G}(t, t_0) = T \exp^{4-i} \int_{t_0}^t d\tau \{ \mathcal{L}_{\text{eff}} + \mathcal{L}_F(\tau) \}^5 . \quad (3.6)$$

Da  $\mathcal{L}_F$  über das elektrische Feld explizit von der Zeit abhängt, wurde mit  $T$  der Zeitordnungsoperator eingeführt. Mit  $\mathcal{G}_0(t, t_0)$  bezeichnen wir den Superoperator der Zeitentwicklung ohne Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld:

$$\mathcal{G}_0(t, t_0) = e^{\Gamma_{\text{L}}(t-t_0)} . \quad (3.7)$$



Die Polarisierung des Mediums ergibt sich aus der Moleküldichte  $n_{\text{mol}}$  und dem Erwartungswert des Dipoloperators  $P(t) = n_{\text{mol}} \langle \hat{\mu}(t) \rangle$  mit  $\langle \hat{\mu}(t) \rangle = \text{Tr}_S \{ \hat{\rho}(t) \hat{\mu} \}$ . Durch die Linearisierung von  $P(t)$  bezüglich des elektrischen Feldes erhalten wir die lineare Suszeptibilität.

$$P^{(1)}(t) = n_{\text{mol}} \int_{t_0}^t d\tau \frac{\delta \text{Tr}_S \{ \hat{\rho}(t) \hat{\mu} \}}{\delta E(\tau)} E(\tau) \quad (3.8)$$

Für die Funktionalableitung gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \hat{\rho}(t)}{\delta E(\tau)} &= \frac{\delta \{ \mathcal{G}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \}}{\delta E(\tau)} \\ &= -i \mathcal{G}_0(t - \tau) \frac{\partial \mathcal{L}_F(\tau)}{\partial E(\tau)} \mathcal{G}_0(\tau - t_0) \hat{\rho}(t_0) . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die verbleibende partielle Ableitung  $\partial \mathcal{L}_F(\tau) / \partial E(\tau)$  ergibt einen Kommutator mit dem Dipoloperator:

$$\frac{\partial \mathcal{L}_F(\tau)}{\partial E(\tau)} = [\hat{\mu}, \cdot] . \quad (3.10)$$

Im folgenden nehmen wir an, daß sich das System zur Zeit  $t_0$  in seinem Gleichgewichtszustand  $\hat{\rho}_{\text{eq}}$  befindet. Dann läßt sich in Gleichung (3.9) der Term  $\mathcal{G}_0(\tau - t_0) \hat{\rho}(t_0)$  durch  $\hat{\rho}_{\text{eq}}$  ersetzen. Für die lineare Suszeptibilität folgt schließlich:

$$\chi(t) = n_{\text{mol}} \frac{i}{\hbar} \text{Tr}_S \left[ \hat{\mu} e^{\Gamma \mathcal{L}^{\text{eff}} t} [\hat{\mu}, \hat{\rho}_{\text{eq}}] \right] . \quad (3.11)$$

Die Struktur dieses Ergebnisses ähnelt wiederum Gleichung (3.4). Allerdings läuft die Spur in Gleichung (3.11) nur über die Systemfreiheitsgrade. Der Einfluß der Umgebungsfreiheitsgrade auf die Suszeptibilität ist in der Wirkung des effektiven Liouville-Operators auf den Kommutator  $[\hat{\mu}, \hat{\rho}_{\text{eq}}]$  enthalten.

Das Einsetzen von Gleichung (3.11) in Gleichung (3.1) führt auf das Resultat:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{nc\hbar} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr}_S \left[ \hat{\mu} e^{\Gamma \mathcal{L}^{\text{eff}} t} [\hat{\mu}, \hat{\rho}_{\text{eq}}] \right] . \quad (3.12)$$

Gleichung (3.12) stellt die dynamische Formulierung des linearen Absorptionskoeffizienten im Rahmen der Dichtematrixtheorie dar. Sie erlaubt es, im Prinzip auf phänomenologische Parameter zur Beschreibung der Verbreiterung der Absorptionslinien zu verzichten. Allerdings sind konkrete mikroskopische Informationen über System, Umgebung und die Wechselwirkung zwischen beiden notwendig, um den effektiven Liouville-Operator zu bestimmen.

### 3.2 Spezialfall der verschwindenden Umgebungswechselwirkung: Die Hellerformel

Der Einfluß der Umgebung auf das relevante System ist in Gleichung (3.12) durch den effektiven Liouville-Operator gegeben. Ist das System isoliert oder ist die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung vernachlässigbar, so reduziert sich der Zeitentwicklungssuperoperator bei Anwendung auf einen beliebigen Operator  $\hat{O}$  zu

$$\mathcal{G}_0(t - t_0)\hat{O} = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}H_S t\right] \hat{O} \exp\left[+\frac{i}{\hbar}H_S t\right]. \quad (3.13)$$

Ist der Gleichgewichtszustand des Systems durch einen reinen Zustand gegeben  $\hat{\rho}_{\text{eq}} = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ , wobei  $|\psi_0\rangle$  ein Eigenzustand des Systemhamiltonoperators mit der Energie  $E_0$  ist, dann reduziert sich nach dem Vernachlässigen nichtresonanter Terme Gleichung (3.12) auf:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega n_{\text{mol}}}{nc\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[i\left(\frac{E_0}{\hbar} + \omega\right)t\right] \langle\phi|\phi(t)\rangle \quad (3.14)$$

mit

$$|\phi(0)\rangle = \hat{\mu}|\psi_0\rangle. \quad (3.15)$$

Gleichung (3.14) findet sich in der Literatur in einer Vielzahl von Beispielen [6, 7, 48], um nur einige zu nennen.

### 3.3 Die Entwicklung nach den Eigenzuständen des relevanten Systems

Ein Vorteil der zeitabhängigen Formulierung des linearen Absorptionskoeffizienten liegt darin begründet, daß man zur Berechnung von  $\alpha(\omega)$  die Eigenzustände des Systems nicht zu kennen braucht. Sind hingegen die Eigenzustände bekannt, so läßt sich Gleichung (3.12) auch in der Zustandsdarstellung angeben.

Seien  $m$  und  $n$  die Indizes, die alle Eigenzustände des Systems durchlaufen, dann gilt für die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix:

$$\begin{aligned} \varrho_{mn}(t) &= \sum_{kl} (\exp(-i\mathcal{L}_{\text{eff}}(t - t_0)))_{mn;kl} \varrho_{kl}(t_0) \\ &= \sum_{kl; j} P_{mn; j} \exp(-i\Omega_{j,j}(t - t_0)) P_{j;kl}^{\Gamma_1} \varrho_{kl}(t_0). \end{aligned} \quad (3.16)$$

$\Omega_{\text{J}}$  und  $P_{\text{mn},\text{J}}$  sind dabei die komplexen Eigenwerte und Eigenvektoren der Energiedarstellung des effektiven Liouville-Operators. Durch Einsetzen in Gleichung (3.12) und Ausführen der Integrale folgt:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{nc\hbar} \sum_{\text{J}} \frac{\text{Re}c_{\text{J}} \text{Im}\Omega_{\text{J}} + \text{Im}c_{\text{J}}(\omega - \text{Re}\Omega_{\text{J}})}{(\omega - \text{Re}\Omega_{\text{J}})^2 + (\text{Im}\Omega_{\text{J}})^2} . \quad (3.17)$$

Dabei wurde zur Abkürzung

$$c_{\text{J}} = \sum_{\text{mn}} \mu_{\text{mn}} P_{\text{mn},\text{J}} \sum_{\text{kl}} P_{\text{J};\text{kl}}^{\Gamma 1} \sum_i (\mu_{\text{ki}} \varrho_{\text{il}}^{\text{eq}} - \varrho_{\text{ki}}^{\text{eq}} \mu_{\text{il}}) \quad (3.18)$$

eingeführt. Die Matrizen  $P$  und  $P^{\Gamma 1}$  werden im Spezialfall der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Säkularnäherung diagonal, die  $c_{\text{J}}$  sind reell und die daraus resultierende Linienform ist Lorentz-artig. Im allgemeinen ist jedoch zu erwarten, daß die  $c_{\text{J}}$  komplex sind, woraus eine kompliziertere Linienform folgt. Aus Gleichung (3.17) ist ersichtlich, daß sich die Linienform eines einzelnen Übergangs aus zwei Teilen zusammensetzt: einem symmetrischen und einem antisymmetrischen bezüglich der Übergangsfrequenz. Dabei wichtet der Realteil von  $c_{\text{J}}$  den symmetrischen Anteil und der Imaginärteil von  $c_{\text{J}}$  den antisymmetrischen Anteil der Linienform. Es sollte also mit Hilfe dieser Theorie möglich sein, aus der Linienform einer Absorptionslinie Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung zu ziehen. Allerdings ist anzumerken, daß die Wechselwirkung durch die in Theorie enthaltene Störungsentwicklung in ihrer Stärke begrenzt ist. Bei realistischen Werten für die Wechselwirkungsstärke erwies sich die Abweichung von der symmetrischen Linienform bei den untersuchten Modellsystemen als unbedeutend. Es bleibt fraglich, ob sich im Experiment eine wie in Gleichung (3.17) beschriebene, auf die Wechselwirkung mit der Umgebung zurückgehende Asymmetrie nachweisen läßt.

Weiter ist unklar, ob sich bei Berücksichtigung höherer Ordnungen der Wechselwirkung zwischen System und Umgebung ein Gleichung (3.17) äquivalentes Resultat für die Linienform ergibt.

Aus diesen Gründen wird auf eine weitere Untersuchung der Linienform verzichtet, obwohl sich diese bei unkritischer Betrachtung von Gleichung (3.17) anbietet.

Abschließend werden noch einige Bezeichnungen eingeführt: Um den linearen Absorptionskoeffizienten zu berechnen, muß die Größe  $[\hat{\mu}, \hat{\varrho}]$  in der Zeit propagiert werden. Definiert man

$$\hat{u}(t) = e^{\Gamma \text{L}^{\text{eff}} t} \hat{\mu} \hat{\varrho} \text{ und } \hat{v}(t) = e^{\Gamma \text{L}^{\text{eff}} t} \hat{\varrho} \hat{\mu} , \quad (3.19)$$

so erhält man

$$\text{Tr}_S \hat{\mu} e^{\Gamma \text{L}^{\text{eff}} t} [\hat{\mu}, \hat{\varrho}]^0 = \text{Tr}_S \{ \hat{\mu} (\hat{u}(t) - \hat{v}(t)) \} . \quad (3.20)$$

In der Zustandsdarstellung wird daraus

$$\sum_{\text{mn}} d_{\text{mn}} \{ u_{\text{mn}}(t) - v_{\text{mn}}(t) \} , \quad (3.21)$$

wobei mit  $d_{mn}$  die Matrixelemente des Dipoloperators bezeichnet sind. Die Startwerte für die Größen  $u_{mn}$  und  $v_{mn}$  ergeben sich aus:

$$u_{mn}(0) = d_{mn}\varrho_{nn}^{\text{eq}} \text{ und } v_{mn}(0) = \varrho_{mm}^{\text{eq}}d_{mn} , \quad (3.22)$$

sind also über die Dipolmatrixelemente mit der Gleichgewichtsbesetzung verknüpft.

# Kapitel 4

## Lichtstreuung an Molekülen in dissipativer Umgebung

Der Vorgang der Streuung von Licht an molekularen Systemen besteht in der Absorption eines einfallenden Photons der Energie  $\hbar\omega_L$  und des Impulses  $\hbar k_L$  und der gleichzeitigen Emission eines Photons der Energie  $\hbar\omega_s$  und des Impulses  $\hbar k_s$  durch das streuende System. Dabei gilt sowohl der Energie- als auch der Impulserhaltungssatz. Die vom System aufgenommene bzw. abgegebene Energie beträgt  $\hbar(\omega_s - \omega_L)$ .

Die Streuung kann entweder elastisch oder inelastisch sein. Die elastische Streuung, bei der die Energie des absorbierten Photons gleich der Energie des emittierten Photons ist, wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

Die inelastische Streuung, bei der gegenüber der eingestrahnten Frequenz  $\omega_L$  verschobene Linien bei Streufrequenzen  $\omega_s$  auftreten, bezeichnet man als Raman-Streuung. Die Energiedifferenz der beteiligten Photonen muß durch Erzeugung oder Vernichtung von Schwingungsquanten des streuenden Systems ausgeglichen werden. Wird das streuende System angeregt ( $\omega_s < \omega_L$ ), so spricht man von einem Stokesschen Prozeß, im umgekehrten Fall von einem anti-Stokesschen Prozeß. Voraussetzung für das Vorkommen anti-Stokesscher Prozesse ist die anfängliche Besetzung eines angeregten Zustands des streuenden Systems. Das ist bei Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht nur bei genügend hoher Temperatur möglich.

Die Intensität des gestreuten Lichtes ist eine von der Frequenz des eingestrahnten Lichtes  $\omega_L$  stark abhängige Größe (bis zu vier Größenordnungen [35]) und wird maximal, wenn  $\hbar\omega_L$  in die Nähe der elektronischen Übergangsenergie des streuenden Systems kommt. Man spricht dann von resonanter Raman-Streuung. Allerdings wird in diesem Falle das Streuspektrum von Fluoreszenzstrahlung überlagert, so daß resonante Raman-Streuung experimentell schwieriger zu beobachten ist als der nicht resonante Fall [36].

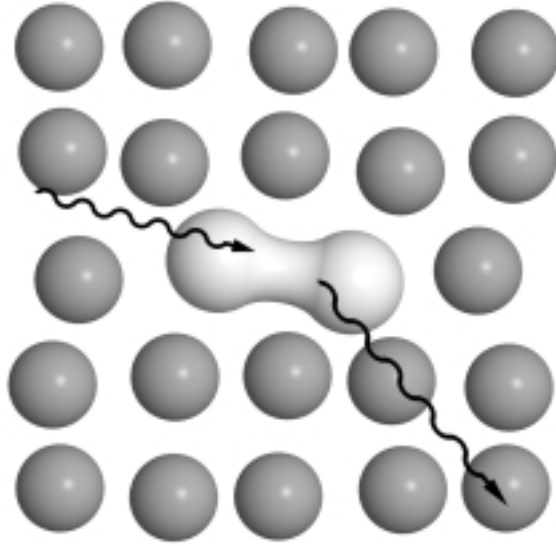


Abbildung 4.1: Bei der Streuung von Photonen an einem Molekül hat das emmitierte Photon eine andere Energie als das einfallende Photon. Der Differenzbetrag ist vom Molekül aufgenommen oder abgegeben worden. Steht dieses mit einer dissipativen Umgebung in Kontakt, so hat die Umgebung Einfluß auf den Streuvorgang.

Im folgenden soll eine Beschreibung des Raman-Effektes für molekulare Systeme mit Umgebungswechselwirkung angegeben werden, die auf einer dynamischen Formulierung des Streuquerschnitts im Rahmen der Dichtematrixtheorie beruht. Dabei wird die Fluoreszenz und die Streuung des einfallenden Lichtes als ein gemeinsames Phänomen behandelt; der spontanen Emission von Photonen durch ein angeregtes Molekül.

## 4.1 Ableitung der dynamische Formulierung des Raman–Streuquerschnitts

Ausgangspunkt der Ableitung ist die Unterteilung des Systems in relevantes System, Umgebung und Lichtfeld. Dabei ist zu beachten, daß das Lichtfeld, das in Kapitel 3 in klassischer Weise berücksichtigt werden konnte, nun quantenmechanisch in den Hamiltonoperator einfließen muß, da es sich bei der Emission des gestreuten Photons um einen spontanen Prozeß handelt.

Allerdings nehmen wir das Feld der eingestrahnten Welle als stark an, so daß sich für diesen Anteil des Lichtfeldes eine klassische Darstellung der Form  $E_L = E_0 \cos(\omega_L t -$

$k_L r$ ) rechtfertigen läßt. Das restliche Lichtfeld wird in quantisierter Form in den Hamiltonoperator aufgenommen. Wie sich später herausstellen wird, ist nur die Mode  $\omega_s$ , diejenige Mode, in welche die Streuung beobachtet wird, für die Ableitung zu berücksichtigen. Die Wechselwirkung von Lichtfeld und streuendem System wird in Dipolnäherung behandelt.

Schließlich sei das System noch an eine dissipative Umgebung gekoppelt, die mit dem Lichtfeld nicht wechselwirkt. Damit ergibt sich für den Gesamthamiltonoperator  $H$ :

$$H = H_{\text{Mol}} + H_{\text{R}} + H_{\text{STR}} + H_{\text{L}} + H_{\text{Rad}} + H_{\text{Int}} . \quad (4.1)$$

Die ersten drei Terme bezeichnen das molekulare System, die Umgebung und die Wechselwirkung von System und Umgebung. Der vierte Term  $H_{\text{L}}$  ist die Wechselwirkung des molekularen Systems mit dem elektrischen Feld der eingestrahlten Lichtwelle.  $H_{\text{Rad}}$  ist der Hamiltonoperator des quantisierten Strahlungsfeldes und  $H_{\text{Int}}$  ist die Wechselwirkung von quantisiertem Strahlungsfeld und molekularem System.

Als relevantes System wird das Molekül zusammen mit der Wechselwirkung mit dem eingestrahlten Lichtfeld betrachtet, wobei  $H_{\text{L}}$  in Dipolnäherung  $H_{\text{L}} = -\hat{\mu}E(t)$  behandelt wird.

$$H_{\text{S}} = H_{\text{Mol}} + H_{\text{L}} = -\hat{\mu}E(t) \quad (4.2)$$

$H_{\text{S}}$  erhält durch das elektrische Feld  $E(t)$  eine explizite Zeitabhängigkeit. Da keinerlei Einschränkungen bezüglich der Stärke des Feldes  $E(t)$  gemacht werden, beschreibt die Theorie auch Mehr-Photon-Anregungen durch das klassische Feld.

Die durch den Anteil  $H_{\text{S}} + H_{\text{R}} + H_{\text{STR}}$  des Hamiltonoperators bestimmte Dynamik des reduzierten statistischen Operators  $\hat{\rho}$  war Gegenstand des Kapitels 2 der vorliegenden Arbeit. Auch hier definieren wir den effektiven Liouville-Operator wie in Gleichung (2.3). Der Dipoloperator wird als nur im Systemraum wirkend angenommen, dadurch läßt sich die Wirkung des Terms  $H_{\text{L}} = -\hat{\mu}E(t)$  in  $\mathcal{L}_{\text{eff}}$  integrieren.

Für den Hamiltonoperator des quantisierten Strahlungsfeldes gilt [34]

$$H_{\text{Rad}} = \sum_{\text{ik}} \hbar \omega_i (a_{\text{ik}}^\dagger a_{\text{ik}} + \frac{1}{2}) , \quad (4.3)$$

wobei die Indizes  $i$  und  $k$  alle Moden des quantisierten Strahlungsfeldes bezeichnen.

Der Term  $H_{\text{Int}}$  wird in der folgenden Ableitung störungstheoretisch behandelt, so daß  $\mathcal{G}$  (siehe Gleichung (2.8)), der Propagationssuperoperator für  $\hat{\rho}$  bei Abwesenheit von  $H_{\text{Int}}$ , als der freie Propagator im Sinne der Störungstheorie zu verstehen ist.

$H_{\text{Int}}$  schreibt sich [34]:

$$H_{\text{Int}} = -\hat{\mu} \sum_{\text{ik}} (i a_{\text{ik}} \omega_i \exp(i(kr - \omega_i t)) - i a_{\text{ik}}^\dagger \omega_i \exp(-i(kr - \omega_i t))) \quad (4.4)$$

$$= H_{\text{Int}}^\Gamma(t) + H_{\text{Int}}^\dagger(t) . \quad (4.5)$$

Als Ansatz zur Berechnung des Raman–Streuquerschnitts verwenden wir die Überlegung, daß die zeitliche Änderung der Besetzung der Photonenmode  $\omega_s$  ein Maß für die in diese Mode abgestrahlte Intensität ist [5].

$$\sigma(\omega_s) \propto \frac{d}{dt} \langle a_s^+ a_s \rangle = \text{Tr} \left( a_s^+ a_s \frac{d}{dt} \hat{W}(t) \right) \quad (4.6)$$

$\hat{W}(t)$  bezeichnet dabei den statistischen Operator des Systems, das sich aus dem relevanten System und dem quantisierten Strahlungsfeld zusammensetzt. Die Spur erstreckt sich über alle Freiheitsgrade des relevanten Systems und des quantisierten Strahlungsfeldes.

Das Einsetzen der Liouville–von–Neumann–Gleichung für die zeitliche Ableitung von  $\hat{W}(t)$

$$\frac{d}{dt} \hat{W}(t) = -i \mathcal{L}_{\text{eff}} \hat{W}(t) - \frac{i}{\hbar} [H_{\text{Rad}}, \hat{W}(t)] - \frac{i}{\hbar} [H_{\text{Int}}, \hat{W}(t)] \quad (4.7)$$

in Gleichung (4.6) liefert zunächst einen Kommutator mit dem Hamiltonoperator des quantisierten Strahlungsfeldes  $H_{\text{Rad}}$ , berücksichtigt man jedoch Vertauschungsrelationen der  $a_s^+$  und  $a_s$ , so ergibt sich:

$$\sigma(\omega_s) \propto -\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_{\text{S+Rad}} \left( a_s^+ a_s [H_{\text{Int}}, \hat{W}(t)] \right). \quad (4.8)$$

$\hat{W}(t)$  wird jetzt störungstheoretisch nach Ordnungen von  $H_{\text{Int}}$  entwickelt, es folgt:

$$\hat{W}(t) = \hat{W}^0(t) + \hat{W}^1(t) + \hat{W}^2(t) + \dots \quad (4.9)$$

$$\hat{W}^0(t) = \mathcal{G}(t, t_0) \hat{W}(t_0) \quad (4.10)$$

$$\hat{W}^1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{G}(t, \tau) [H_{\text{Int}}(\tau), \mathcal{G}(\tau, t_0) \hat{W}(t_0)]. \quad (4.11)$$

Der Anfangszustand  $\hat{W}(t_0)$  setze sich faktorisiert aus den Anteilen des quantisierten Strahlungsfeldes, der als Vakuum angenommen wird, und dem statistischen Operator des Restsystems im thermodynamischen Gleichgewicht zusammen.

$$\hat{W}(t_0) = |0_{\text{ik}}\rangle \langle 0_{\text{ik}}| \times \hat{\rho}_{\text{eq}} \quad (4.12)$$

Spaltet man die Spur in Gleichung (4.8) in den Anteil des quantisierten Strahlungsfeldes und den Rest auf und berücksichtigt man die Vertauschungsrelationen der Operatoren  $a$  und  $a^+$ , so zeigt sich, daß der Term  $\hat{W}^1(t)$  den ersten nicht verschwindenden Beitrag zur Entwicklung von  $\sigma(\omega_s)$  liefert. Das Einsetzen von  $\hat{W}^1(t)$  in Gleichung (4.8) liefert:

$$\sigma(\omega_s) \propto$$



$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_{\text{S+Rad}} \left( \langle 1_s | a_s^\dagger a_s H_{\text{Int}}^\dagger(t) \int_{t_0}^t \mathcal{G}(t, \tau) \hat{\rho}(\tau) H_{\text{Int}}^\Gamma(\tau) d\tau | 1_s \rangle \right) \\
& -\frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_{\text{S+Rad}} \left( \langle 1_s | a_s^\dagger a_s \int_{t_0}^t \mathcal{G}(t, \tau) H_{\text{Int}}^\dagger(\tau) \hat{\rho}(\tau) d\tau H_{\text{Int}}^\Gamma(t) | 1_s \rangle \right) . \quad (4.13)
\end{aligned}$$

Die Spur über die Moden des quantisierten Strahlungsfeldes kann nun ausgeführt werden, denn der Propagator  $\mathcal{G}$  wirkt nur im Raum der Systemfreiheitsgrade. Das Einsetzen der Ausdrücke für die Wechselwirkungsoperatoren  $H^+$  und  $H^\Gamma$  liefert den Ausdruck für die Streurrate:

$$\sigma(\omega_s) \propto \int_{t_0}^t \text{Tr}_{\text{S}} \{ \hat{\mu} \mathcal{G}(t, \tau) \{ \mathcal{G}(\tau, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{\mu} \exp(i\omega_s(t - \tau)) + h.c. \} \} d\tau . \quad (4.14)$$

Dieser Ausdruck hängt von der Dauer der Propagation  $t$  ab. Zu verstehen ist dies aus dem Ansatz, daß die Streurrate proportional zur zeitlichen Änderung der Besetzungszahl der Photonenmode  $\omega_s$  ist. Die Ableitung wurde in Gleichung (4.14) zum Zeitpunkt  $t$  ausgeführt, die störungstheoretische Entwicklung läßt den Anfangszustand des Moleküls  $\hat{\rho}(t_0)$  einfließen. Für Zeiten  $t$ , die groß gegen die charakteristischen Zeiten des relevanten Systems sind, wird  $\sigma(\omega_s)$  proportional zu  $t$ .

Durch Experimente mit stationärer Anregung ist eine Konstellation gegeben, die sich durch einen Anfangszustand des Moleküls im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung (und dem elektrischen Feld der Lichtwelle) und einer Propagationszeit  $t$ , die groß gegen alle anderen Zeitskalen des Problems ist, charakterisiert. Bei impulsiver Anregung bleibt Gleichung (4.14) gültig, nur ist die zu erwartende  $t$ -Abhängigkeit des Streuquerschnitts komplizierter.

## 4.2 Durchführung der Rotating Wave Approximation

Die Gleichung (4.14) stellt einen analytischen Ausdruck der Streurrate dar, für numerische Ergebnisse bedarf es hingegen noch weiterer Umformungen. Die Dynamik, die durch den Propagator  $\mathcal{G}$  vermittelt wird, läuft auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen ab. Einerseits spielt die Schwingungsperiode des Moleküls eine Rolle, andererseits die Periode des eingestrahlten elektrischen Feldes. Letztere aus der Gleichung (4.14) näherungsweise zu entfernen, ist Aufgabe der Rotating Wave Approximation (RWA). Erforderlich wird diese Prozedur, da andernfalls die Numerik auf einer Zeitskala unterhalb 0.1 fs stattfinden müßte. Das ist bei der Komplexität der Gleichungen und einer zu erwartenden Propagationsdauer von einigen ps unangebracht.

Ausgangspunkt ist bei der RWA die Entwicklung der Bewegungsgleichung nach elektronischen Zuständen. Neben dem Grundzustand  $|g\rangle$  soll nur ein angeregter Zustand

$|e\rangle$  Berücksichtigung finden. Durch die Renormierung des Schwingunghamiltonoperators des angeregten Zustands um die Energie  $\hbar\omega_L$  erhält man eine modifizierte Bewegungsgleichung, bei der mit der Frequenz  $2\omega_L$  oszillierende Terme weggelassen werden.  $E(t)$  wird ersetzt durch  $\frac{1}{2}E_0$ , wobei mit  $E_0$  die (mitunter langsam veränderliche) Amplitude der elektrischen Feldstärke bezeichnet ist. Somit taucht die schnelle Oszillation der Lichtwelle nicht mehr in den Bewegungsgleichungen auf. Die Elemente der reduzierten Dichtematrix variieren auf einer Zeitskala, die durch die Schwingungsdynamik des Moleküls bestimmt ist.

Die Besetzungszahlen der Schwingungsniveaus stimmen mit denen der exakten Lösung näherungsweise überein, für die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix ergibt sich die "echte" Lösung durch Multiplikation von  $\hat{\varrho}$  mit einem Phasenfaktor  $\exp(\pm i\omega_L t)$ , wobei  $t$  die Propagationszeit ist. Die Ableitung dieser Transformation  $M$  ist im Anhang A angegeben.

$$\mathcal{G}(t_2, t_1)\{\hat{\varrho}\} = M(t_2 - t_1) \tilde{\mathcal{G}}(t_2, t_1)\{\hat{\varrho}\} M^+(t_2 - t_1) \quad (4.15)$$

Dabei bezeichnet die Tilde auf  $\mathcal{G}$  auf der rechten Seite von Gleichung (4.15) den im Rahmen der RWA zu verstehenden Propagator. Für den Transformationsoperator  $M$  gilt:

$$M(t_2 - t_1) = \exp(+i\omega_L(t_2 - t_1))|g\rangle\langle g| + \exp(-i\omega_L(t_2 - t_1))|e\rangle\langle e|. \quad (4.16)$$

Alle in Gleichung (4.14) vorkommenden Propagationen werden numerisch unter Anwendung der RWA durchgeführt. Mit Gleichung (4.15) ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega_s) = & \int_{t_0}^{t_1} d\tau \text{Tr}_S \{ \hat{\mu} M(t - \tau) \times \\ & \tilde{\mathcal{G}}(t, \tau) \{ M(\tau) \tilde{\mathcal{G}}(\tau, t_0) \{ \hat{\varrho}(t_0) \} M^+(\tau) \hat{\mu} e^{i\text{Is}(\text{t}\Gamma\emptyset)} + h.c. \} M^+(t - \tau) \} . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Die Ausführung der Spur in Gleichung (4.17) erfolgt günstigerweise in der elektronischen Basis. Da die auftretenden Propagatoren lineare Operatoren sind, ist es möglich, das Integral (4.17) in eine Summe verschiedener Terme zu zerlegen, die jeweils die gleiche exponentielle Abhängigkeit bezüglich der Integrationsvariablen  $\tau$ , der Laserfrequenz  $\omega_L$  und der Frequenz des gestreuten Lichtes  $\omega_s$  haben. Die genaue Untersuchung liefert 12 Summanden, wovon jedoch nur

$$\text{Tr} \{ \hat{\mu} K_6(\tau) \} \exp(-i\omega_s(t - \tau)) \exp(+i\omega_L(t - \tau)) \quad (4.18)$$

und

$$\text{Tr} \{ \hat{\mu} K_{12}(\tau) \} \exp(-i\omega_s(t - \tau)) \exp(-i\omega_L(t - \tau)) \quad (4.19)$$

einen resonanten Beitrag liefern. Bei der Auswahl der Terme wurde von

$$\omega_4 = \omega_s - \omega_L, \quad |\omega_4| \ll \omega_L \quad (4.20)$$

Gebrauch gemacht.

Für kleine Zeiten  $t$  können auch die restlichen Terme einen Beitrag zum Streuspektrum liefern, wir vernachlässigen diese jedoch im folgenden. Es gilt:

$$K_6(\tau) = \langle g | \hat{\mu} \tilde{\rho}(\tau) | e \rangle | g \rangle \langle e | + \langle e | \hat{\mu} \tilde{\rho}(\tau) | g \rangle | e \rangle \langle g | \quad (4.21)$$

$$K_{12}(\tau) = \langle e | \hat{\mu} \tilde{\rho}(\tau) | g \rangle | e \rangle \langle g | + \langle g | \hat{\mu} \tilde{\rho}(\tau) | e \rangle | g \rangle \langle e | , \quad (4.22)$$

woran ersichtlich ist, daß es sich bei den Termen  $K_6$  und  $K_{12}$  um nicht-hermitesche Operatoren handelt.

Eine besonders symmetrische Form erhält der Ausdruck für die Streurrate durch die Einführung der hermiteschen Operatoren  $X$  und  $Y$ :

$$X(\tau) = K_6(\tau) + K_6^\dagger(\tau) \quad Y(\tau) = i(K_6(\tau) - K_6^\dagger(\tau)) . \quad (4.23)$$

Die Zeitentwicklung von  $X(\tau)$  und  $Y(\tau)$  wird durch  $\tilde{\mathcal{G}}$  beschrieben.

$$X(t, \tau) = \tilde{\mathcal{G}}(t, \tau) X(\tau) \quad Y(t, \tau) = \tilde{\mathcal{G}}(t, \tau) Y(\tau) \quad (4.24)$$

Es ergibt sich als Resultat:

$$\sigma(\omega_S) \propto Re \int_{t_0}^{t_1} d\tau Tr_S \{ \mu_{ge} X_{eg}(t, \tau) - i \mu_{eg} Y_{ge}(t, \tau) \} \exp(i\omega_4(t - \tau)) . \quad (4.25)$$

Dadurch ist der Streuquerschnitt eines in eine Umgebung eingebetten Moleküls auf die Propagation zweier Operatoren zurückgeführt. Die Spur in Gleichung (4.25) läuft nur über die Freiheitsgrade des relevanten Systems, der Einfluß der Umgebung wird durch den effektiven Liouville-Operator bzw. den zugehörigen Propagationssuperoperator  $\tilde{\mathcal{G}}$  beschrieben. In diesem ist das elektrische Feld des anregenden Lichtes in RWA integriert. Bezüglich der Stärke des Feldes wurden jedoch keine Näherungen gemacht, so daß Gleichung (4.25) Effekte beliebiger Ordnung in der anregenden Feldstärke beschreibt. In Kapitel 8 wird ein theoretisches Modell zur Anwendung der Methode vorgestellt.

# Kapitel 5

## Einfaches Modellsystem: Die lineare Absorption an der OH–Streckschwingung von Wasser

Die OH–Streckschwingung bietet für ein einfaches Testsystem günstige Voraussetzungen. Bei der IR–Absorption findet kein elektronischer Übergang statt, so daß die Schwingungsfreiheitsgrade die einzigen Freiheitsgrade des relevanten Systems sind und sich das Problem dadurch theoretisch vereinfacht. Die theoretische Behandlung der Umgebung orientiert sich wesentlich an Kapitel 2 und soll deswegen hier nur kurz erfolgen.

### 5.1 Systembeschreibung

Bei Vernachlässigung aller Rotationsfreiheitsgrade kann die eindimensionale OH–Streckschwingung durch ein Potential vom Morse–Typ:

$$V(q) = E_{\text{diss}} \left( 1 - e^{\Gamma \text{ff}(q \Gamma q_0)} \right)^2 - E_{\text{diss}} \quad (5.1)$$

beschrieben werden. In [41] finden sich die Parameter  $E_{\text{diss}} = 5.5\text{eV}$  für die Dissoziationsenergie, die Gleichgewichtsposition  $q_0$  liegt bei  $1\text{\AA}$  und die Anharmonizität  $\alpha$  beträgt  $2.45\text{ \AA}^{\Gamma 1}$ . Die reduzierte Masse der Schwingung wird als Protonenmasse angenommen. Die Eigenwerte und Wellenfunktionen des Morseoszillators sind analytisch bekannt [42]. Deswegen wird zur Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten die Zustandsdarstellung gewählt. Die sich aus den Parametern ergebenden 20 diskreten Energieniveaus sind schematisch in Abbildung (5.1) dargestellt. Übergänge in das energetisch höher liegende Kontinuum sollen keine Berücksichtigung finden.

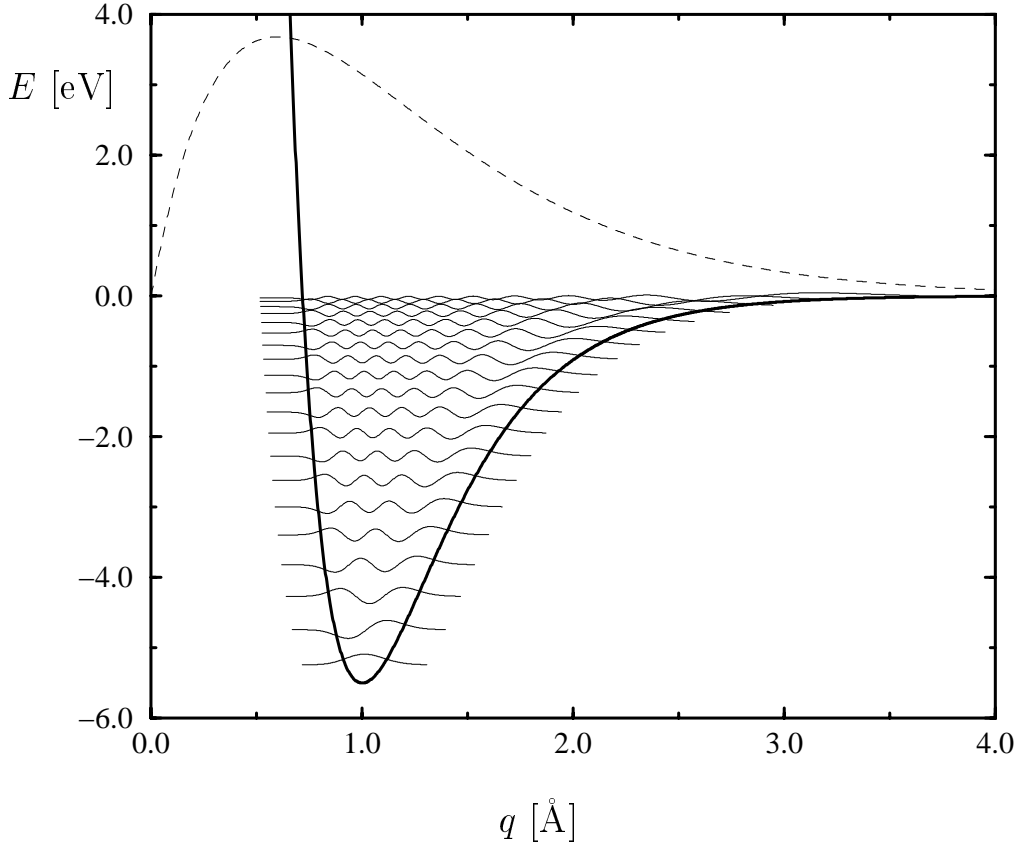


Abbildung 5.1: Energieschema der OH-Streckschwingung. Der energetische Abstand vom ersten angeregten Zustand zum Grundzustand beträgt etwa 500 meV, das entspricht einer Temperatur von etwa 5800 K. Gestrichelte Linie: Die  $q$ -Abhängigkeit des Dipoloperators in willkürlichen Einheiten.

Für den Dipoloperator wurde in [41] eine Mecke-Funktion vorgeschlagen:

$$\hat{\mu} = d_0 \beta q e^{\Gamma_{\text{fi}} q} . \quad (5.2)$$

Dort findet sich auch  $d_0 \beta = 7.85 \text{ D}/\text{\AA}$  und  $\beta = 1.67 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Matrixelemente des Dipoloperators werden numerisch bestimmt.

Wie im Kapitel 2 beschrieben, wird die Umgebung durch ein Bad harmonischer Oszillatoren dargestellt, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $T$  befinden. Über die Spektraldichte des Bades ist nichts bekannt, wir setzen deswegen eine Konstante  $J(\omega) = J_0$  an.

Die Wechselwirkung von System und Umgebung  $H_{\text{SIR}}$  wird bilinear gewählt. Dabei beschränken wir uns auf einen Wechselwirkungskanal, so daß die Summe über  $a$  in

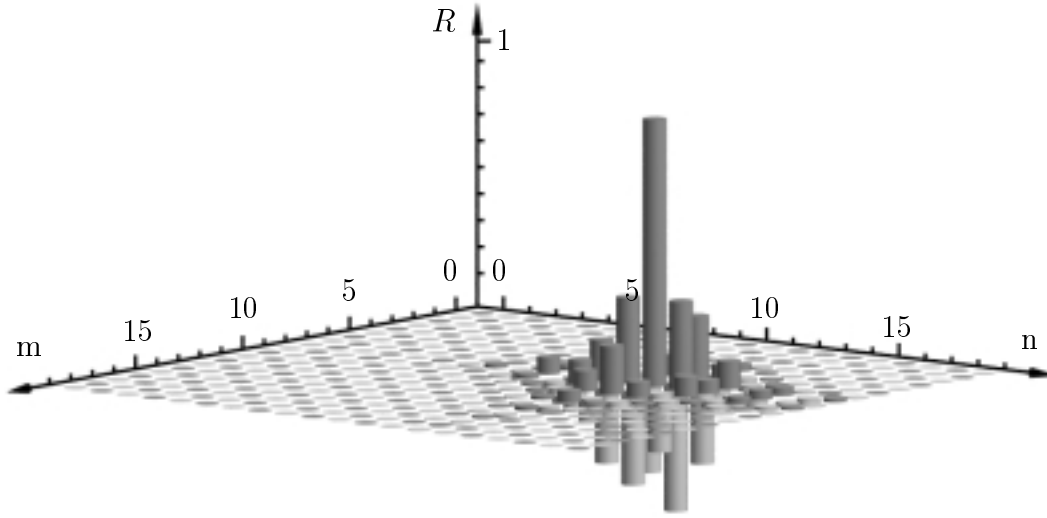


Abbildung 5.2: Durch die Relaxation bedingte Kopplungsstärken des Dichtematrixelements  $\hat{\varrho}_{8,13}$   $R_{8,13;mn}$  bei einer Temperatur von 1000 K. Die Darstellung ist auf das Relaxationsmatrixelement  $R_{8,13;8,13}$  normiert, welches den größten Beitrag im Balkendiagramm darstellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die negativen Kopplungsstärken heller wiedergegeben als die positiven Kopplungsstärken.

Gleichung (2.3) wegfällt.

$$H_{\text{STR}} = K(q)\Phi, \quad K(q) = q - q_0 \quad (5.3)$$

$\Phi$  ist wie in Abschnitt (2) die mit Kraftkonstanten gewichtete Summe über die Koordinaten der Badoszillatoren (Gleichung (2.5)). Mit diesen Annahmen wird die Relaxationsmatrix  $R_{ijmn}$  numerisch bestimmt. Die Elemente von  $R$  stellen die Raten dar, mit denen die Elemente der reduzierten Dichtematrix  $\hat{\varrho}$  des Systems nach Gleichung (2.3) verkoppelt werden. Für zwei Dichtematrixelemente  $\hat{\varrho}_{8,13}$  und  $\hat{\varrho}_{10,10}$  sind diese Kopplungen in Abbildung (5.2) und (5.3) graphisch dargestellt. Im Unterschied zu phänomenologischen Ansätzen, die nur Raten zwischen den Diagonalelementen von  $\hat{\varrho}$  und ein Dephasing der Nichtdiagonalelemente von  $\hat{\varrho}$  beinhalten, sind in der hier vorgestellten Theorie alle Matrixelemente der Dichtematrix durch die Relaxationsmatrix miteinander verknüpft.

In den Abbildungen (5.2) und (5.3) würde sich ein phänomenologischer Ansatz für  $\mathcal{R}$  in einem einzigen negativen Balken für das Nichtdiagonalelement und in drei Balken unterschiedlichen Vorzeichens für das Diagonalelement darstellen. Offensichtlich ist die Relaxation wesentlich komplizierter.

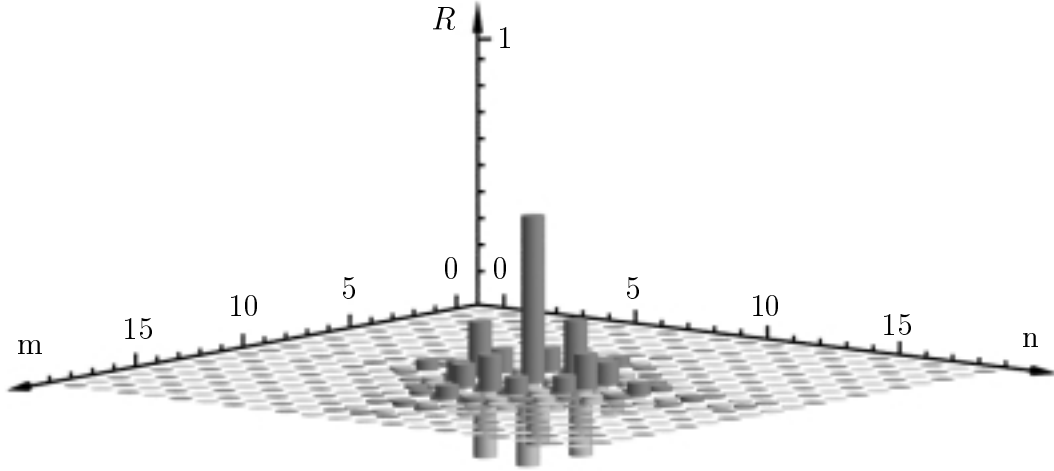


Abbildung 5.3: Durch die Relaxation bedingte Kopplungsstärken des Dichtematrixelements  $\hat{\rho}_{10;10}$   $R_{10;10;mn}$  bei einer Temperatur von 1000 K. Normierung wie Abbildung (5.2).

## 5.2 Numerische Ergebnisse

Die wesentlichen Parameter, die die Form des Spektrums beeinflussen, sind die Temperatur  $T$  und die Spektraldichte der Umgebungsfreiheitsgrade  $J_0$ . Für verschiedene Werte dieser beiden Parameter wurden Berechnungen des linearen Absorptionskoeffizienten durchgeführt.

Anders als bei einem Modellsystem, das durch ein harmonisches Potential und einen linear von  $q$  abhängigen Dipoloperator charakterisiert wird, sind bei der OH-Streckschwingung Übergänge zwischen allen Niveaus erlaubt. Bei Temperaturen unterhalb 1000 K ist im thermodynamischen Gleichgewicht die Besetzung der angeregten Schwingungszustände so klein, daß nur Übergänge aus dem Grundzustand im Absorptionsspektrum beobachtbar sind. Der Grundzustand besitzt nur mit dem ersten und dem zweiten angeregten Niveau ein merkliches Übergangsmatrixelement. Deswegen ist bei Temperaturen unterhalb 1000 K im Spektrum (Abbildung (5.4)) nur ein wesentlicher Übergang auszumachen. Erst bei höheren Temperaturen (5000 K) erkennt man die für Morseoszillatoren typische Absorptionsleiter.

In Abbildung (5.5) ist für drei verschiedene Werte der Spektraldichte  $J_0$  das lineare Absorptionsspektrum in der Nähe des intensivsten Übergangs dargestellt. Bei der kleinsten Spektraldichte ( $J_0 = 5 \cdot 10^{14}$ ) ist die linke Schulter an der Absorptionslinie, die sich aus dem Übergang  $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$  ergibt, am besten zu erkennen. Mit wachsen-

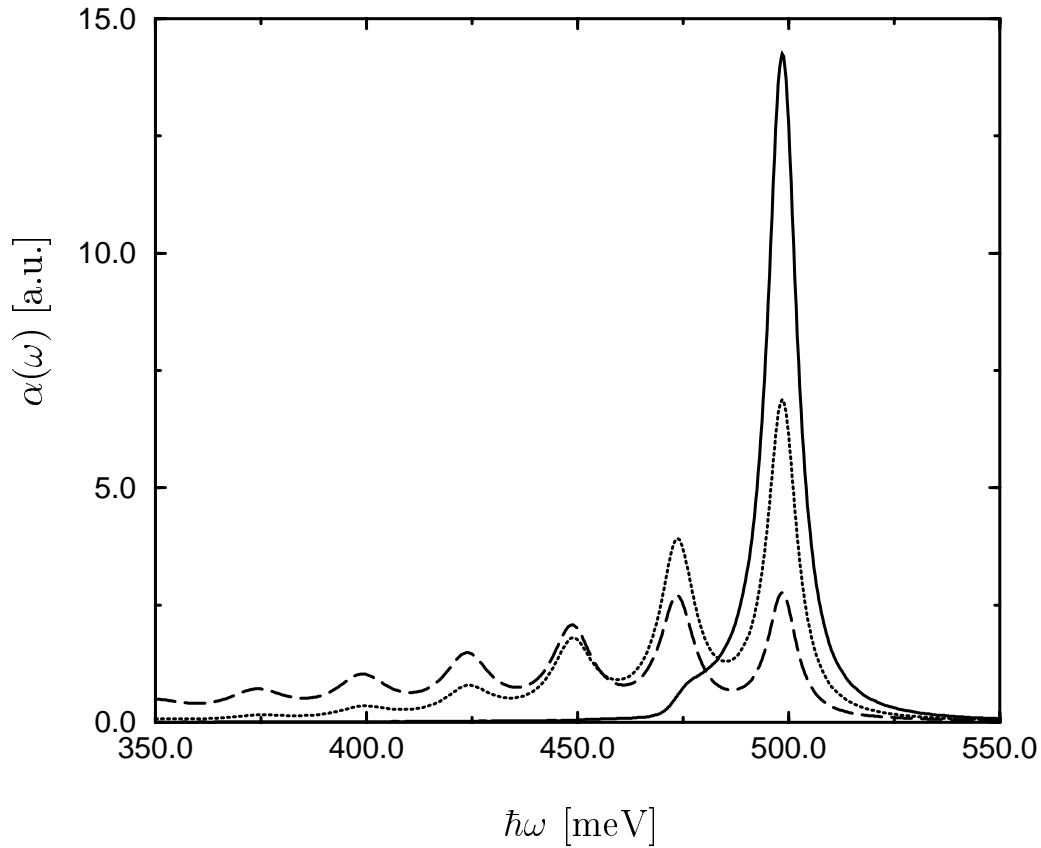


Abbildung 5.4: IR-Absorptionsspektrum der OH-Streckschwingung für verschiedene Temperaturen. Die Spektraldichte der Badphononen  $J_0$  beträgt  $5 \cdot 10^4$ . Die durchgezogene Linie entspricht 1000 K, die gepunktete 5000 K, die gestrichelte Linie 10000 K. Bei hohen Temperaturen werden auch Übergänge aus angeregten Niveaus des Morseoszillators sichtbar. Außerdem kommt es zu einer Umverteilung von Oszillatorstärke. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Maximum der Absorption zu kleineren Übergangsenergien.



der Umgebungwechselwirkung verschwindet diese Struktur. Bei den Spektren für  $J_0 = 10^{\Gamma 3}$  und  $J_0 = 5 * 10^{\Gamma 3}$  gibt es im niederenergetischen Bereich negative Absorptionskoeffizienten. Das ist auf eine zu große Wechselwirkung zwischen relevantem System und Umgebung zurückzuführen. Die Voraussetzungen für die Näherungen zur Ableitung einer Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator aus Kapitel 2 sind hier nicht mehr erfüllt.

Es konnte gezeigt werden, daß sich die Methode der Dichtematrixpropagation zur Berechnung der linearen Absorption auf die OH-Streckschwingung von Wasser erfolgreich anwenden läßt. Anders als beim Zugang der Wellenpaketpropagation [6, 7] fließt die Temperatur der Umgebung direkt in die Ergebnisse ein.

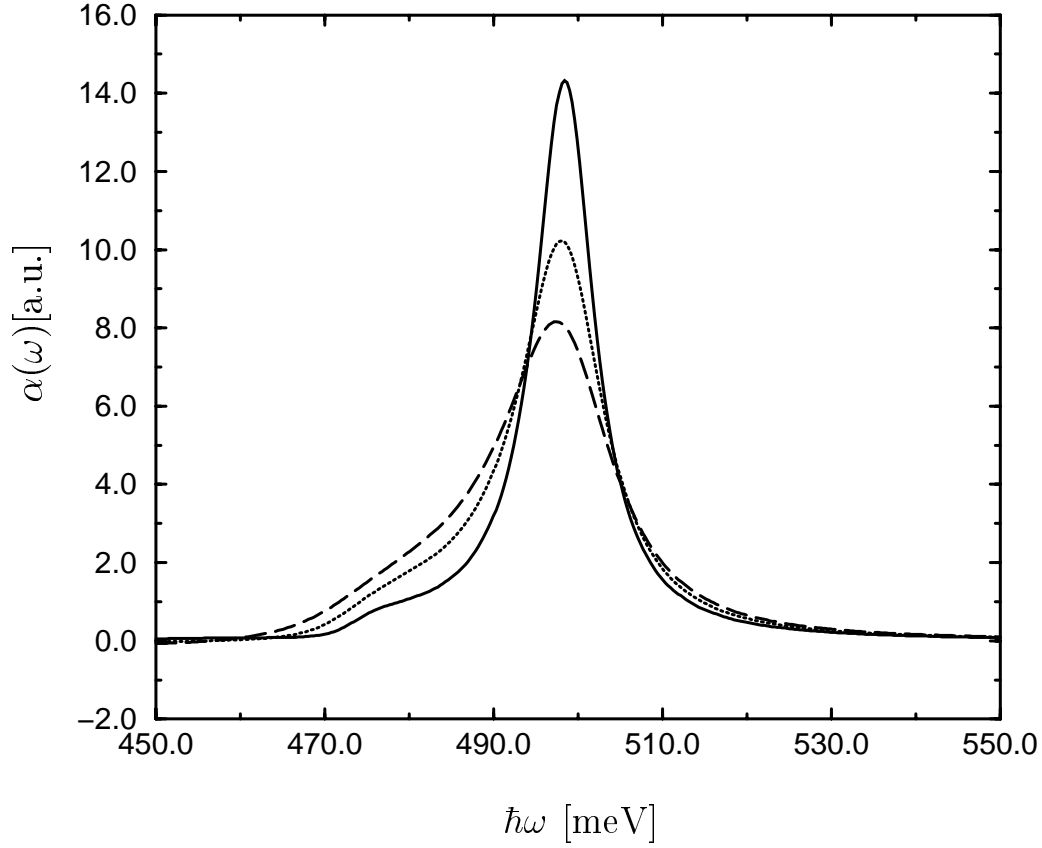


Abbildung 5.5: IR-Absorptionsspektrum der OH-Streckschwingung bei 300 K für verschieden starke Ankopplungen an die Umgebung. Die durchgezogene Linie entspricht  $J_0 = 5 * 10^{14}$ . Bei der punktierten ( $J_0 = 10^{13}$ ) und der gestrichelten ( $J_0 = 2 * 10^{13}$ ) Linie treten negative Absorptionskoeffizienten auf. Die Kopplung zwischen System und Umgebung ist für diese Werte der Spektraldichte zu stark als das sie sich in zweiter störungstheoretischer Ordnung beschreiben ließe.

# Kapitel 6

## Interferenzstrukturen in den UV–Absorptionsbanden matriximmobilisierten NO

Die Untersuchung von matrixisoliertem NO wird in dünnen Schichten aus amorphem Ar vorgenommen, die in einem Aufsprühprozeß auf einen Träger aufgebracht und während des Wachstumsvorgangs mit NO–Molekülen verunreinigt werden. Die Konzentration des NO in der Schicht ist so klein (typischerweise 0.3%), daß site–site–Effekte, d. h. Wechselwirkung benachbarter NO–Moleküle miteinander, vernachlässigt werden können. Die Wechselwirkung des NO mit der Edelgasmatrix tritt an zwei Stellen in Erscheinung. Einerseits werden durch die Edelgasatome die elektronischen Niveaus des Moleküls energetisch verschoben. Andererseits sind die Gitterschwingungen des Edelgaskristalls für die Dissipation von Energie aus den Schwingungsmoden des NO verantwortlich, die damit zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden verglichen mit der Gasphase führen.

Während der erste Aspekt als ein aus dem Experiment zu bestimmender Parameter betrachtet wird, soll die Schwingungsrelaxation im Zentrum der weiteren Diskussion stehen.

### 6.1 Systembeschreibung und Modellbildung

Das zur Durchführung der Dichtematrixtheorie erforderliche Modell orientiert sich an der Arbeit von May, Suisky, Chergui [44]. Grundannahme ist dort, daß der Einfluß der Matrixphononen auf die Schwingungsdynamik des NO–Moleküls mit Hilfe einer ausgezeichneten effektiven Schwingungsmode beschrieben werden kann. Experimentelle Untersuchungen [46] stützen diese These: Bei NO in Ne lassen sich die

ersten Phonon–Seitenlinien der Valenzniveaus in Absorption auflösen und erlauben eine Bestimmung der Energie des effektiven Phonons aus dem Absorptionsspektrum.

Diese effektive Schwingungsmode ist als eine gemeinsame Schwingung des Systems NO–Matrix zu verstehen. Ihr Einfluß auf die Moleküldynamik wird um so stärker sein, je schwächer die elektronischen Niveaus um das Molekülzentrum lokalisiert sind. Daraus resultiert der im Experiment zu beobachtende Unterschied zwischen Rydberg– und Valenzzuständen in der Breite der Absorptionsbanden. Während die Valenzzustände nur innere Schalen des Moleküls besetzen, werden in Rydberg–zuständen ein oder mehrere Elektronen auf äußere Schalen verteilt.

Im theoretischen Modell wird die effektive Phononmode an ein Bad angekoppelt, das aus der Gesamtheit aller in der Matrix vorkommenden Gitterschwingungen besteht. Dadurch werden Energiedissipation und Schwingungsrelaxation in das Modell eingeführt.

Zur Durchführung der Dichtematrixtheorie wird als relevantes System das NO–Molekül mit der effektiven Phononmode vereinigt. Die effektive Phononenmode koppelt an die Umgebung, die wiederum als ein Bad harmonischer Oszillatoren dargestellt wird. Die Spektraldichte  $J$  der Umgebung wird als konstant angenommen ( $J_0$ ). Die Wechselwirkung zwischen relevantem System und Umgebung wird wie in Kapitel 2 als linear in den Auslenkungen der Badoszillatoren und linear in der effektiven Phononkoordinate angenommen.

Für den Hamiltonoperator des relevanten Systems  $H_S$  gilt:

$$H_S = H_{NO} + \sum_{ff} \hbar\omega_p (a_{ff}^+ a_{ff} + \frac{1}{2}) , \quad (6.1)$$

wobei  $\hbar\omega_p$  die Energie des effektiven Phonons bezeichnet. Diese sei zur Vereinfachung als unabhängig von der elektronischen Quantenzahl  $\alpha$  angenommen.  $a^+$  und  $a$  sind die Erzeugungs– bzw. Vernichtungsoperatoren eines Schwingungsquantums der effektiven Phononenmode. Die Summe läuft über alle elektronischen Zustände des NO, die  $a^+$  und  $a$  sind abhängig von der elektronischen Quantenzahl  $\alpha$ . Die entsprechenden Potentialflächen der effektiven Phononenmode besitzen für verschiedene elektronische Zustände des NO verschiedene Minimumpositionen  $q_{ff}^0$ .

Der Hamiltonoperator des NO–Moleküls  $H_{NO}$  schreibt sich in der elektronischen Basis:

$$H_{NO} + \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} H_{\alpha\alpha} + V_{\alpha\beta}^{CI}) |\alpha\rangle\langle\beta| . \quad (6.2)$$

$H_{\alpha\alpha}$  ist der Schwingungshamiltonoperator des NO im elektronischen Zustand  $\alpha$ , mit  $V_{\alpha\beta}^{CI}$  wird die Konfigurationswechselwirkung der elektronischen Zustände untereinander bezeichnet.  $V_{CI}$  wird als konstant angenommen. Die Schwingungshamiltonoperator

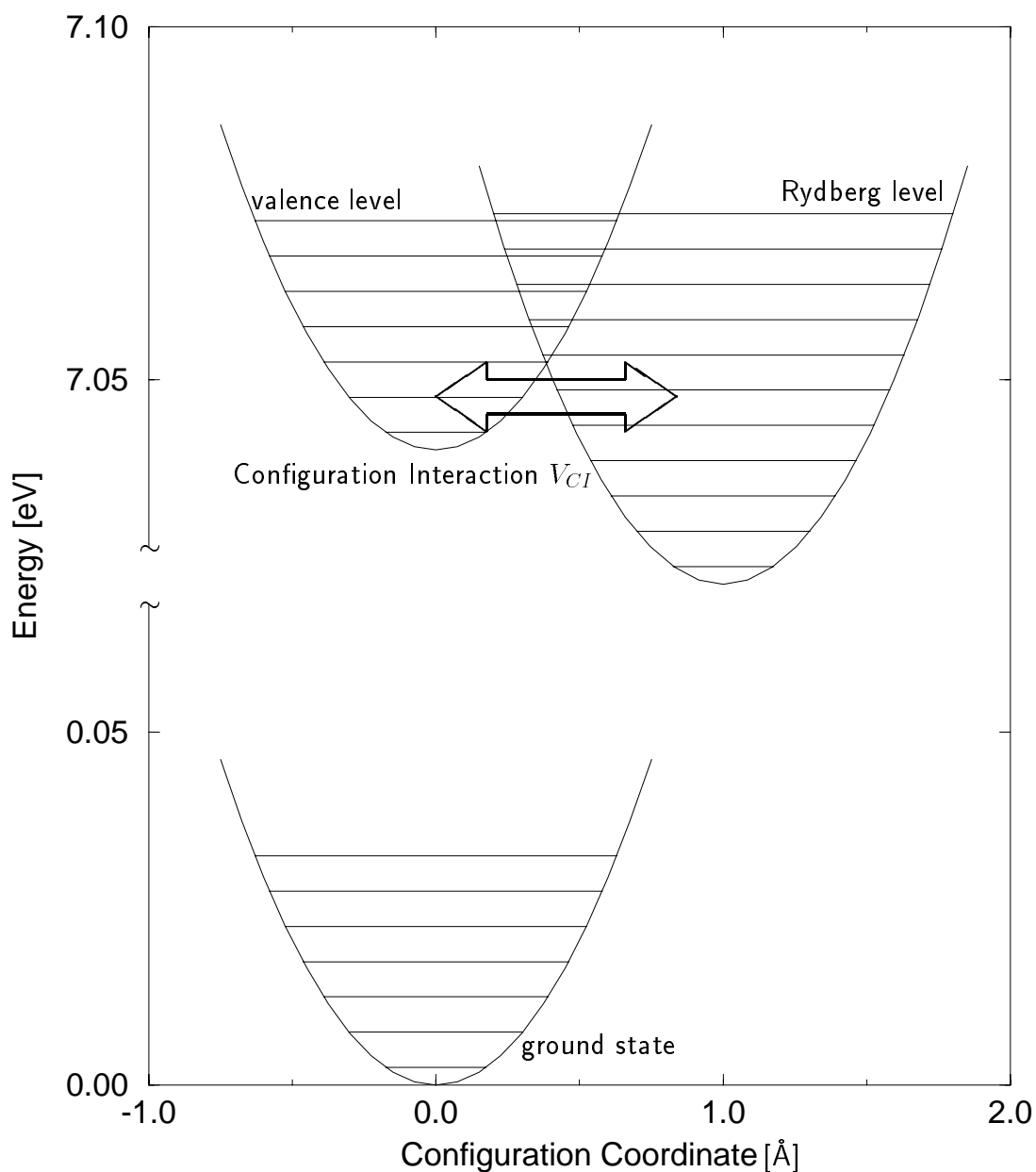


Abbildung 6.1: Modellschema der Potentialflächen der effektiven Koordinate für die  $C^2\Pi\nu = 1$  und  $B^2\Pi\nu = 15$  elektro-vibronischen Zustände des NO. Die Konfigurationswechselwirkung  $V_{CI}$  bestimmt sich aus Experimenten in der Gasphase, die relative Verschiebung der Potentialflächen bezüglich  $q$  wird gewählt, um die Verbreiterung der Rydberglevel an das Experiment anzupassen.

tonoperatoren  $H_{\text{ff}}$  lassen sich in der vibronischen Darstellung schreiben:

$$H_{\text{ff}} = \sum_{\text{ff}} E_{\text{ff}} |\nu_{\text{ff}}\rangle \langle \nu_{\text{ff}}|, \quad (6.3)$$

wobei die Schwingungsenergien  $E_{\text{ff}}$  aus dem Experiment bekannt sind [46, 49].

Weiter wird angenommen, daß der Dipoloperator  $\hat{\mu}$  nur den Grundzustand mit den angeregten elektronischen Zuständen koppelt:

$$\hat{\mu} = \sum_{\text{ff}=1}^{\text{X}} d_{\text{ff}0} |\alpha\rangle \langle 0| + h.c. . \quad (6.4)$$

Wendet man die Entwicklung nach den elektronischen Zuständen auf den reduzierten statistischen Operator  $\hat{\varrho}$  an, so ergibt sich:

$$\hat{\varrho} = \sum_{\text{fff}} \hat{\varrho}_{\text{fff}} |\alpha\rangle \langle \beta|. \quad (6.5)$$

Die Größen  $\hat{\varrho}_{\text{fff}}$  sind Operatoren im Hilbertraum der Konfigurationskoordinate  $q$ . Unter der Voraussetzung, daß die System–Umgebungswechselwirkung keine verschiedenen elektronischen Zustände miteinander koppelt, folgt für die Bewegungsgleichung des reduzierten statistischen Operators in der elektronischen Basis:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\varrho}_{\text{fff}} = & -\frac{i}{\hbar} \{H_{\text{ff}} \hat{\varrho}_{\text{fff}} - \hat{\varrho}_{\text{fff}} H_{\text{ff}}\} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\text{ff}} \{V_{\text{fff}}^{\text{CI}} \hat{\varrho}_{\text{fffi}} - \hat{\varrho}_{\text{fff}} V_{\text{fffi}}^{\text{CI}}\} \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \{K_{\text{ff}} \Lambda_{\text{ff}} \hat{\varrho}_{\text{fff}} + \hat{\varrho}_{\text{fff}} \Lambda_{\text{ff}}^{\dagger} K_{\text{ff}} - K_{\text{ff}} \hat{\varrho}_{\text{fff}} \Lambda_{\text{ff}}^{\dagger} - \Lambda_{\text{ff}} \hat{\varrho}_{\text{fff}} K_{\text{ff}}\}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Da der Systemanteil  $K$  und der Umgebungsanteil  $\Phi$  der System–Umgebungswechselwirkung als diagonal in der elektronischen Basis angenommen wurde, werden die einzelnen  $\hat{\varrho}_{\text{fff}}$  in der Bewegungsgleichung für  $\hat{\varrho}$  nur durch die Konfigurationswechselwirkung  $V_{\text{CI}}$  gekoppelt.

Die Spur über die Freiheitsgrade des relevanten Systems zerfällt in die Spur über die elektronischen und vibronischen Freiheitsgrade des NO und in eine Spur über die vibronischen Freiheitsgrade der effektiven Koordinate  $q$ . Die Darstellung der Schwingungen der effektiven Koordinate erfolgt zweckmäßig ebenfalls in der Zustandsdarstellung. Die Überlappintegrale der Schwingungszustände  $i, j$  der effektiven Koordinate zu verschiedenen elektronischen Quantenzahlen  $\alpha, \beta$  des NO ergeben sich aus Franck–Condon–Faktoren  $FCF(i, j, q_{\text{ff}}^0 - q_{\text{ff}}^0)$ .

Der Gleichgewichtszustand  $\hat{\varrho}_{\text{eq}}$  des Systems schreibt sich in der Zustandsdarstellung:

$$\hat{\varrho}_{\text{eq}} = \sum_i f_i |\alpha = 0\rangle |\mu = 0\rangle |i\rangle \langle i| \langle \mu| \langle \alpha|, \quad (6.7)$$

die  $f_i$  stellen die thermische Verteilung der Besetzung der effektiven Phononenmode im elektro–vibronischen Grundzustand dar. Damit sind die Vorbereitungen für die Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten abgeschlossen.

## 6.2 Fano–Effekt an Phonon–verbreiterten Absorptionsbanden

Die Wechselwirkung eines diskreten Levels mit einem Kontinuum ist die Ursache anomaler Linienformen [47], welche als Fano–Profile bezeichnet werden. Im vorliegenden Beispiel läßt sich eine eindeutige Zuordnung der Levels zu Kontinuum oder diskretem Zustand nicht treffen. Vielmehr sind alle betrachteten Zustände diskret, jedoch wird die entsprechende Absorptionslinie durch die Wechselwirkung mit den Badphononen verbreitert. Diese Verbreiterung ist für die Rydbergniveaus wesentlich größer als für die Valenzniveaus. In diesem Sinne ist eine Zuordnung Rydbergniveau = Kontinuum, Valenzniveau = diskretes Level zu verstehen. Die Interpretation der Absorptionsspektren setzt eine solche Unterscheidung voraus, um den Vergleich mit typischen Fano–Profilen durchführen zu können.

Der eigentliche Fano–Effekt [47] untersucht die Linienform eines einzelnen Niveaus einer Störstelle mit dem Kontinuum des Festkörpers. Die Umverteilung von Oszillatorstärke läßt sich jedoch auch an einem einfacheren Modell zeigen:

Seien mit  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  drei Zustände eines Modellsystems bezeichnet, die im Absorptionsspektrum bei den Frequenzen  $\omega_{10} = \omega_1 - \omega_0$  und  $\omega_{20} = \omega_2 - \omega_1$  als Resonanz sichtbar werden. Die Oszillatorstärke der Übergänge ergibt sich nach Fermis Golden Regel aus dem Quadrat des Übergangsdipolelements  $\langle 0|\hat{\mu}|1\rangle$  bzw.  $\langle 0|\hat{\mu}|2\rangle$ . Eine zusätzliche Kopplung  $V$  der Zustände  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  führt immer zu einer energetischen Abstoßung der Niveaus, die sich mittels

$$\Delta E = \frac{\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2}{2} - \frac{\frac{V^2}{\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2}}{2} + V^2 \quad (6.8)$$

berechnen läßt. Die Eigenzustände des Hamiltonoperators ändern sich zu:

$$|\tilde{1}\rangle = \frac{\Delta E}{V} \frac{V^2}{\Delta E^2 + V^2} |1\rangle + \frac{V^2}{\Delta E^2 + V^2} |2\rangle \quad (6.9)$$

$$|\tilde{2}\rangle = \frac{V^2}{\Delta E^2 + V^2} |1\rangle + \frac{\Delta E}{V} \frac{V^2}{\Delta E^2 + V^2} |2\rangle, \quad (6.10)$$

wobei mit  $|\tilde{1}\rangle$  bzw.  $|\tilde{2}\rangle$  die neuen Eigenzustände des Systems nach dem Einschalten der Kopplung  $V$  bezeichnet sind. Die Oszillatorstärke der Übergänge  $|0\rangle \rightarrow |\tilde{1}\rangle$  und  $|0\rangle \rightarrow |\tilde{2}\rangle$  unterscheidet sich von der Oszillatorstärke vor Einschalten der Kopplung. Dabei ist der auftretende Unterschied sowohl vom Vorzeichen als auch vom Betrag von  $V$  abhängig, so daß je nach dem Vorzeichen von  $V$  Oszillatorstärke vom energetisch niedrigen Niveau zum energetisch höheren Niveau oder umgekehrt transportiert wird.

Bei mehreren gekoppelten Niveaus sind die Verhältnisse komplizierter, aber auch hier läßt sich ein Zusammenhang zwischen  $V$  und der Verteilung der Oszillatorstärke

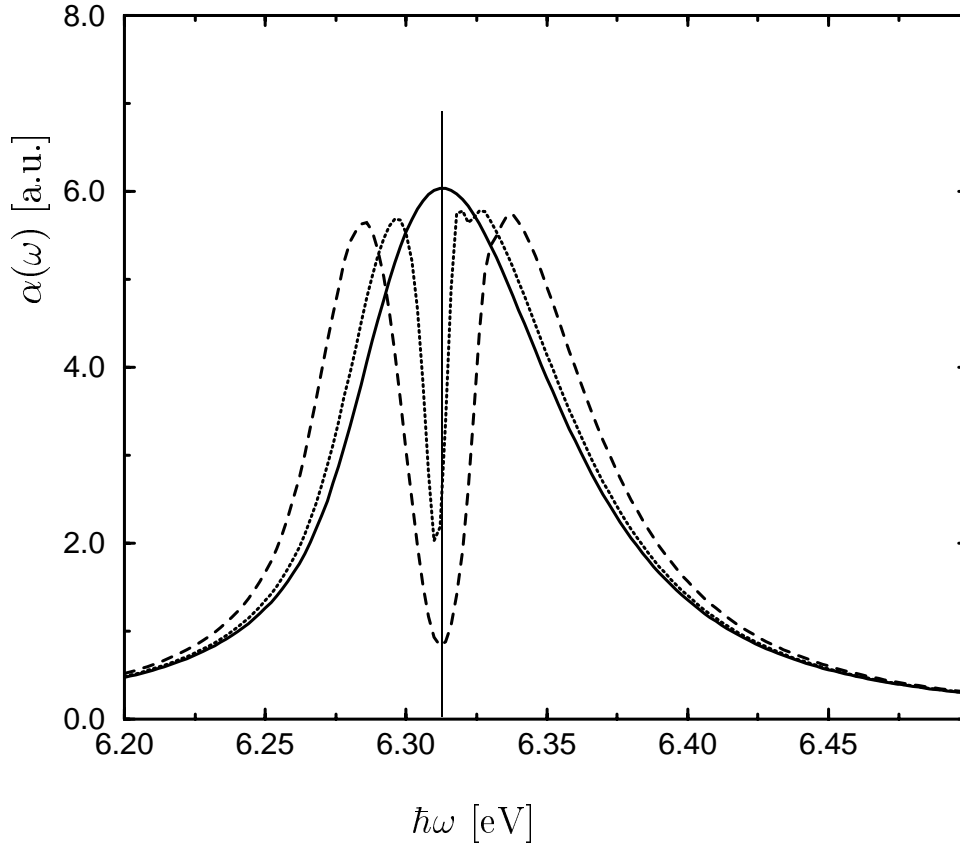


Abbildung 6.2: Antiresonanz im Absorptionsspektrum eines elektronischen 3-Niveau-Systems. Zustand  $|1\rangle$  besitzt 12 Schwingungsniveaus, Zustand  $|2\rangle$  1 Schwingungsniveau. Die Schwingungsniveaus sind durch die Ankopplung an die Badphononen verbreitert. Ohne Konfigurationswechselwirkung  $V$  (durchgezogene Linie) ist nur der Übergang  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  zu erkennen,  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  hat ein viel kleineres Übergangsmoment und wird überdeckt. Erst durch Vergrößern von  $V$  (gepunktet  $V = 6$  meV, gestrichelt  $V = 12$  meV) wird Oszillatorstärke im Schwingungsspektrum neu verteilt. Die energetische Position von  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  ist an der senkrechten Linie in der Abbildung zu erkennen.



numerisch zeigen. In Abbildung (6.2) ist der lineare Absorptionskoeffizient für verschiedene Werte von  $V$  für ein elektronisches Drei-Niveau-System dargestellt, bei dem einer der angeregten elektronischen Zustände einen aus 12 Niveaus bestehenden Schwingungsanteil besitzt. Der andere elektronische angeregte Zustand und der Grundzustand haben jeweils nur ein Schwingungsniveau. Die restlichen Modellparameter leiten sich vom System NO in Kr-Matrizen ab, das im nächsten Abschnitt untersucht wird.

Die sich ergebenden Spektren erinnern in ihrer Form an die Fano-Antiresonanzen von energetisch isolierten Störstellen in Halbleitern.

### 6.3 Numerische Ergebnisse für NO in Kr-Matrizen – Vergleich mit experimentellen Daten

Beim Vergleich der theoretischen und der experimentellen Ergebnisse kommt den Antiresonanzen, die sich aus der Überlagerung von Schwingungsniveaus der  $B^2\Pi$ -Valenzbande mit Schwingungsniveaus der  $C^2\Pi$ -Rydbergbande ergeben, eine besondere Bedeutung zu. Die Struktur der Interferenzen hängt empfindlich von der Konfigurationswechselwirkung  $V_{CI}$  und von der relativen energetischen Lage der gekoppelten Niveaus ab und ermöglicht somit eine genaue Bestimmung der Konfigurationswechselwirkung durch den Vergleich mit den experimentellen Werten. Für die Resonanz des  $B^2\Pi, \nu = 15$ -Valenzniveaus ( $v$ ) mit dem  $C^2\Pi, \nu = 1$ -Rydberg-Niveau ( $R$ ) war eine Anpassung an die gemessenen Werte besonders gut möglich (siehe Abbildung (6.3)). Die Energie der effektiven Phononenmode  $\omega_p$  wurde für Kr auf 5.6 meV bestimmt [46]. Die Verschiebung der Minimumposition der Potentialflächen der effektiven Phononenmode sind  $q_0^0 = 0$  für den Grundzustand,  $q_v^0 = 0$  für den Valenzzustand und  $q_R^0 = 4.272$  atomare Einheiten. Die Dipolmatrixelemente betragen  $d_{v0} = -0.0171$  und  $d_{R0} = 0.118$  atomare Einheiten. Die berechnete Kurve in Abbildung (6.3) ist das Resultat einer Konfigurationswechselwirkung  $V_{CI}$  von 5 meV. In der Gasphase wurde für  $V_{CI}$  ein Wert von 2.4 meV gefunden [44, 52]. Offenbar wird durch den Einbau des NO-Moleküls die Kopplung zwischen den Rydberg- und Valenzzuständen stark beeinflusst.

Der Versuch, das gesamte Spektrum von 6 - 8 eV durch einen einzigen Parameter  $V_{CI}$  anzupassen, gelang nur teilweise. In Abbildung (6.4) ist das Ergebnis der Rechnung verglichen mit den experimentellen Daten [44] dargestellt. Einerseits erscheinen in der experimentellen Kurve Übergänge auf, die in der Theorie vernachlässigt wurden, andererseits ist die Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Kurve bei den Resonanzen zwischen  $B^2\Pi, \nu = 12$  und  $C^2\Pi, \nu = 0$  und zwischen  $B^2\Pi, \nu = 2$  und  $C^2\Pi, \nu = 0$  nur ungenügend. Die übrigen Anteile des Spektrums ließen sich durch die Theorie gut reproduzieren. Wahrscheinlich ist ein einziger Para-

Abbildung 6.3: Vergleich des berechneten und des gemessenen Absorptionsspektrums von NO in Kr in der Nähe der Interferenz des  $B^2\Pi, \nu = 15$ -Valenzniveaus mit dem  $C^2\Pi, \nu = 1$ -Rydberg-Niveau. Die Anpassung der Daten liefert einen Wert für die Konfigurationswechselwirkung  $V_{CI} = 5$  meV, der etwa doppelt so groß ist, wie in der Gasphase.

# 6.0

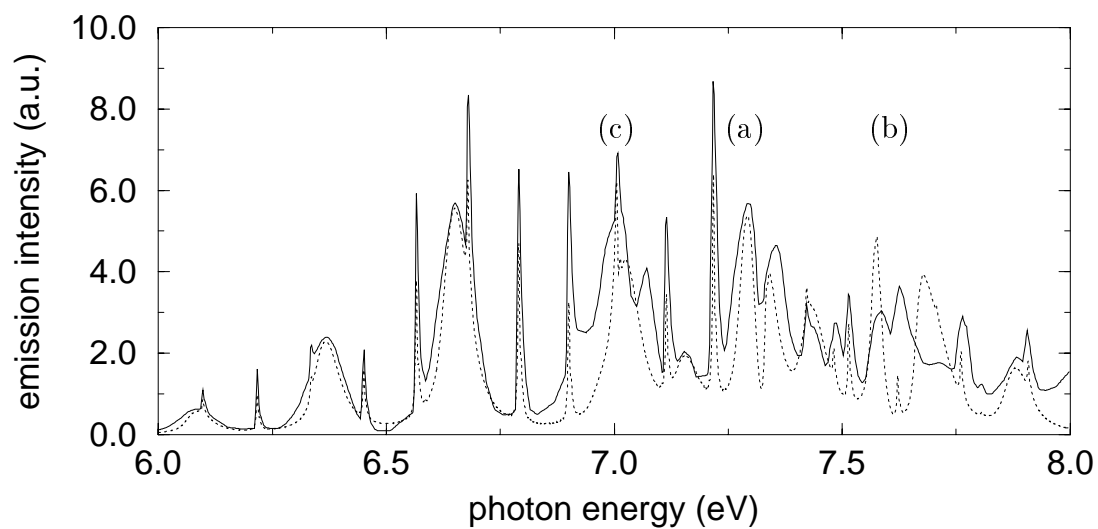


Abbildung 6.4: Berechnetes (punktierter Linie) und gemessenes (durchgezogene Linie) Absorptionsspektrum an NO in Kr von 6 bis 8 eV,  $V_{\text{CI}} = 4.5$  meV. Besonders die Übereinstimmung an den Resonanzen  $B^2\Pi, \nu = 12 - C^2\Pi, \nu = 0$  (a) und  $B^2\Pi, \nu = 2 - C^2\Pi, \nu = 0$  (b) ist nur ungenügend. Die Resonanz  $B^2\Pi, \nu = 15 - C^2\Pi, \nu = 1$  wird gut angepaßt.

meter für die Konfigurationswechselwirkung für alle drei im Experiment beobachteten Resonanzen nicht ausreichend, zumal die Anpassung der Resonanz  $B^2\Pi, \nu = 15 - C^2\Pi, \nu = 1$  zeigte, wie stark die Umgebung Einfluß auf die elektronischen Zustände hat.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden durch Dichtematrixpropagation in der Zustandsdarstellung erzielt. Numerische Methode war wieder der Runge-Kutta-Algorithmus. Es zeigte sich, daß mittels Dichtematrixpropagation auch im Fall gekoppelter elektronischer Zustände Absorptionsspektren von molekularen Systemen in Umgebung berechnet werden können. Die durch die Kopplung auftretenden Interferenzstrukturen konnten ebenfalls reproduziert werden.

# Kapitel 7

## Die Photodissoziation von HCl in Ar–Matrizen

Als ein weiteres Modellsystem, an dem die Absorption an offenen molekularen Systemen untersucht werden soll, verwenden wir ein HCl–Molekül, welches sich in einer Ar–Matrix befindet. Wir beziehen uns auf dieses System, weil die Potentialflächen des HCl in den betrachteten und für unsere Untersuchungen relevanten elektronischen Zuständen aus ab initio Rechnungen [54] gut bekannt sind und experimentell intensiv untersucht wurden. Die Relevanz der Untersuchung von HCl in Ar–Matrizen ergibt sich außerdem durch eine vor kurzem geführte Diskussion über HCl–Ar<sub>n</sub>–Cluster [10, 11, 56, 57].

Die theoretische Beschreibung von Clustern kann beginnen mit dem isolierten System, an welches sukzessive Ar–Atome angelagert werden, um Cluster verschiedener Atomzahl zu beschreiben. Für mehr als 3 Atome im Cluster sind quantenmechanische Rechnungen jedoch zu aufwendig.

Deswegen erscheint die Möglichkeit, aus der Betrachtung einer Edelgasmatrix mit eingelagertem HCl–Molekül als Grenzfall eines unendlich großen Clusters wesentliche Aspekte der Anregungsdynamik zu studieren und die Ergebnisse auf Cluster zu übertragen, als einfacher Weg, um aufwendige Rechnungen näherungsweise durchzuführen.

Nach Anregung im UV–Bereich aus dem Grundzustand sind zum Verständnis der Photodissoziation von HCl in der Gasphase und in der Matrix in der Regel mehrere angeregte Zustände zu berücksichtigen [53].

Die Photodissoziationswahrscheinlichkeit ist mit verschiedenen Methoden untersucht worden, so in [53] mittels Wellenpaketpropagation. Dabei wurde die Kopplung der angeregten Zustände als interner Prozeß berücksichtigt. Der Einfluß der Wechselwirkung mit der Umgebung wurde jedoch nicht untersucht.

Wir gehen allerdings davon aus, daß die Dissipation einen entscheidenden Einfluß auf die Absorption und auf die Dynamik des H-Atoms hat und wollen deshalb bei der Berechnung des Absorptionsspektrums die dissipativen Prozesse im Rahmen der Dichtematrixtheorie berücksichtigen. Dabei treten jedoch zusätzliche Probleme auf. Die Umsetzung der dynamischen Formulierung des linearen Absorptionskoeffizienten ist im Dichtematrixformalismus numerisch wesentlich aufwendiger als im Wellenpaketansatz, bei dem dissipative Effekte nur eingeschränkt berücksichtigt werden können. Deswegen versuchen wir die Komplexität des Modells zu reduzieren und vernachlässigen im folgenden die Kopplung der angeregten Zustände, deren Einfluß ja schon in [53] untersucht wurde. Wir ersetzen zu diesem Zweck die komplexe Struktur der angeregten Zustände  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$  und  $^3\Sigma$  durch eine einzelne Potentialfläche ( $^1\Pi$ ) [55].

Weiterhin werden zur Vereinfachung höher angeregte Zustände des HCl vernachlässigt, was sich beim Vergleich mit Experimenten im Fehlen einer Absorptionsbande oberhalb 9.5 eV ausdrückt. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, weil wir den Energiebereich unterhalb 9.5 eV untersuchen wollen.

Aus den Untersuchungen an HCl in der Gasphase ist bekannt, daß die Photodissoziation effizient ist, weil alle beteiligten angeregten elektronischen Zustände nicht-bindende Potentialflächen haben, so daß der einzige der Photodissoziation entgegenwirkende Prozeß die spontane Rekombination in den elektronischen Grundzustand ist. Das Absorptionsspektrum von HCl in der Gasphase ist aus diesem Grunde auch völlig unstrukturiert und besteht aus einer etwa 1 eV breiten Bande um die elektronische Übergangsenergie [62]. Die Breite der Bande ergibt sich aus der Zeit (20fs), die das HCl-Molekül zur Dissoziation benötigt.

Beim Einbau von HCl in eine Umgebung von Ar-Atomen in das System ändern sich diese Verhältnisse grundlegend. Die Dissoziation ist als ein Prozeß anzusehen, bei dem das schwerere Cl-Atom an seinem Platz verbleibt, während das leichtere H-Atom einen Kanal durch das von Ar-Atomen gebildete Potentialgebirge finden muß. Die Ar-Atome selbst stellen für das H-Atom undurchdringbare Hindernisse dar und wirken als Streuzentren.

Für den kleinsten Cluster H-Cl-Ar<sub>1</sub> mit einem angelagerten Ar-Atom [56] ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit als vergleichbar mit dem Gasphasenwert zu vermuten. Es ist jedoch zu erwarten, daß mit wachsender Anzahl angelagerter Ar-Atome die Photodissoziation immer ineffektiver wird. Das H-Atom wird immer besser in dem Ar-Käfig gefangen bleiben, die Streuung an den Ar-Atomen sollte sich in einem komplizierten von zahlreichen Resonanzen gekennzeichneten Absorptionsspektrum widerspiegeln.

Die bisherige Diskussion unterstellte Ar-Atome, die innerhalb des Clusters an ihren Positionen fixiert sind. Mit Rücksicht auf den beträchtlichen Massenunterschied von H-, Cl- und Ar-Atomen (1:47:48) ist diese Annahme durchaus zu vertreten und mag

ein einfaches Modell liefern, das die Dynamik des H-Atoms in guter Näherung beschreibt. Die fixierte Position der schweren Clusteratome resultiert jedoch in einem aus scharfen Linien bestehenden Absorptionsspektrum, wenn nicht phänomenologische Lebensdauern in die Theorie eingebracht werden.

Mit Hilfe der Dichtematrixtheorie, die die Gitterschwingungen der Clusteratome berücksichtigt, ist es möglich, ein Absorptionsspektrum zu berechnen, bei dem die Linienform der Absorption aus einem mikroskopischen Modell folgt und für das keine phänomenologischen Parameter nötig sind.

Mit wachsender Anzahl der Clusteratome wird das Spektrum der Gitterschwingungen immer dichter werden. Dadurch werden immer mehr Kanäle zur Energiedissipation in den Cluster geöffnet, so daß sich die scharfen Resonanzen im Absorptionsspektrum verwischen. Andererseits sind mit wachsender Anzahl der Clusteratome auch mehr Resonanzen zu erwarten. Damit gibt es zwei konkurrierende Einflüsse auf das Absorptionsspektrum.

In den folgenden Abschnitten wollen wir die Absorption an HCl und die Dynamik des H-Atoms in Ar-Clustern untersuchen. Berechnet wird der lineare Absorptionskoeffizient im Rahmen der Dichtematrixtheorie in einer gemischten Energie-Orts-Darstellung, wobei Dephasing, Dissipation und Streuung des H-Atoms an den Ar-Atomen einbezogen werden.

## 7.1 Beschreibung des Modellsystems

Zur Berechnung der stationären Absorption, die mit der Photodissoziation verbunden ist, untersuchen wir ein Modellsystem bestehend aus einem einzelnen HCl-Molekül, welches in eine Ar-Matrix eingebracht wurde. Wir unterstellen hierbei, daß das Cl-Atom auf dem Gitterplatz  $\mathbf{R}_0$  sitzt. Die Ar-Atome befinden sich an den Positionen  $\mathbf{R}_n$  mit  $n > 0$ . Infolge des großen Massenunterschieds zwischen dem H-Atom und dem Cl-Atom erscheint es gerechtfertigt, das Massenzentrum des Moleküls in das Cl-Atom zu verlegen. Dadurch kann die Bewegung des H-Atoms in den Potentialflächen  $U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0)$  als Einteilchenbewegung verstanden werden. Die Koordinate des H-Atoms ist mit  $\mathbf{x}$  bezeichnet worden, der Index  $a$  kennzeichnet die verschiedenen beteiligten elektronischen Zustände des HCl-Moleküls.

Die Wechselwirkungen zwischen dem HCl-Molekül und den Ar-Atomen werden durch Zweiteilchenpotentiale beschrieben, die jedoch vom elektronischen Zustand  $a$  abhängen können.

Bezüglich der Wechselwirkung von Cl-Atom und Ar-Matrix wird der Unterschied von Cl und Ar vernachlässigt und durch ein gemeinsames Potential  $W(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)$  beschrieben. Die Massen sind fast gleich (47:48) und der Ionenradius des  $\text{Cl}^{\text{F}}$  entspricht

dem Atomradius des Ar.

Die Wechselwirkung zwischen H-Atom und Matrix wird durch  $W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n)$  beschrieben.

Nach den obigen Annahmen besitzt der Hamiltonoperator unseres Modellsystems folgende Struktur:

$$H = \sum_n T_H + T_{Cl} + U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0) + \sum_n (W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) + W(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_n)) |a\rangle\langle a| + H_{\text{matrix}} . \quad (7.1)$$

Der Hamiltonoperator der Matrix ergibt sich zu:

$$H_{\text{matrix}} = \sum_n T_n + \frac{1}{2} \sum_{m,n} W(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) . \quad (7.2)$$

Mit  $T$  sind jeweils die Operatoren der kinetischen Energie bezeichnet, die Summe über die Gitterplätze  $m$  und  $n$  beinhaltet nicht den Gitterplatz  $\mathbf{R}_0$ , das Cl-Atom. Im folgenden ergänzen wir den Cl-Anteil der Gleichung (7.1) zum Hamiltonoperator der Matrix (7.2) und beziehen damit den Gitterplatz  $\mathbf{R}_0$  in die Summe ein. Dadurch werden lokale Moden der Gitterschwingungen vernachlässigt, die sich aufgrund der Unterschiede von Masse und Kraftkonstante zwischen Cl und Ar herausbilden.

Thermische Fluktuationen  $\Delta\mathbf{R}_n$  bringen sowohl die Ar-Atome als auch das Cl-Atom aus den Gleichgewichtslagen  $\mathbf{R}_n^{(0)}$ . Unter der Annahme, daß diese Fluktuationen klein gegenüber der Gitterkonstante der Matrix sind, können die Wechselwirkungspotentiale nach den  $\Delta\mathbf{R}_n$  entwickelt werden.

$$\Delta\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_n^{(0)} \quad (7.3)$$

Das Einsetzen der Entwicklung niedrigster Ordnung in Gleichung (7.2) erlaubt den Übergang zu einem Phonon-Hamiltonoperator:

$$H_{\text{matrix}} = \sum_{s;q} \hbar\omega_{sq} C_{sq}^+ C_{sq} . \quad (7.4)$$

$\mathbf{q}$  bezeichnet dabei den Wellenvektor und  $s$  läuft über alle Zweige der Dispersionsrelation  $\omega_{sq}$ .  $C_{sq}^+$  und  $C_{sq}$  sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Phononen. Die Fluktuation  $\Delta\mathbf{R}_n$  läßt sich deswegen darstellen als:

$$\Delta\mathbf{R}_n = \sum_{s;q} \mathbf{u}_{sq}(n) (C_{sq} + C_{sq}^+) . \quad (7.5)$$

Damit ergibt sich:

$$U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0) \approx U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0^{(0)}) - \nabla U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0^{(0)}) \Delta\mathbf{R}_0 , \quad (7.6)$$



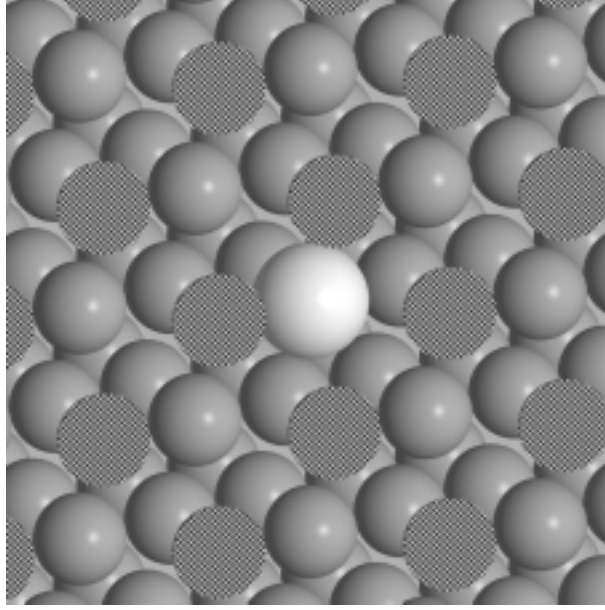


Abbildung 7.1: Schnitt durch die Ar-Matrix mit HCl-Molekül(hell) in  $[100]$ -Richtung. Die Radien der dargestellten Kugeln entsprechen dem Atom- bzw. Ionenradius des Ar-Atoms / Cl-Ions.

und

$$W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) \approx W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n^{(0)}) - \nabla W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n^{(0)}) \Delta \mathbf{R}_n . \quad (7.7)$$

In beiden Ausdrücken treten Terme auf, die man als Kraft bezeichnen kann. Wir führen dafür den Ausdruck

$$\mathbf{F}_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) = -\delta_{n,0} \nabla U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0^{(0)}) - (1 - \delta_{n,0}) \nabla W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n^{(0)}) \quad (7.8)$$

ein, der die Kopplung der Matrixphononen mit der Bewegung des H-Atoms beschreibt. Der niedrigste Beitrag in Gleichung (7.6) besteht aus der Potentialfläche für die Dynamik des H-Atoms im elektronischen Zustand  $a$

$$U_a(\mathbf{x}) = U_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_0^{(0)}) . \quad (7.9)$$

Infolge der Kopplung mit den Ar-Atomen wird diese Potentialfläche um den Betrag

$$\Delta U_a(\mathbf{x}) = \sum_n W_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n^{(0)}) \quad (7.10)$$

verschoben. Dadurch wird das Käfigpotential definiert.

Im folgenden erscheint es zweckmäßig, den Hamiltonoperator (7.1) neu zu gliedern in einen Teil  $H_S$ , der das interessierende molekulare System beschreibt, in einen Teil

$H_R$  ( $\equiv H_{\text{matrix}}$ , der Bad-Hamiltonoperator der Matrixphononen (Gleichung (7.4)), und in die Kopplung zwischen beiden Teilsystemen,  $H_{\text{SIR}}$ . Es ergibt sich:

$$H = H_S + H_{\text{SIR}} + H_R . \quad (7.11)$$

Der Systemanteil

$$H_S = \sum_a (T_H + U_a(\mathbf{x}) + \Delta U_a(\mathbf{x})) |a\rangle \langle a| \equiv \sum_a H_a |a\rangle \langle a| \quad (7.12)$$

beschreibt die Bewegung des H-Atoms in der Matrix bei verschiedenen elektronischen Zuständen des HCl-Moleküls. Für den elektronischen Grundzustand  $a = g$  des Moleküls dürfen wir den Einfluß der Matrix vernachlässigen und erhalten  $H_g = T_H + U_g$ . Der Hamiltonoperator  $H_g$  ist dann kugelsymmetrisch und die Eigenzustände lassen sich in Radial- und Winkelanteil aufspalten:

$$\chi_{g^\circ} = Y_{lm}(\theta, \varphi) \psi_{lmN}(|\mathbf{x}|) . \quad (7.13)$$

$N$  ist dabei die Schwingungsquantenzahl des H-Atoms. Im Falle des angeregten elektronischen Zustands  $a = e$  wird die Kugelsymmetrie durch die Matrixatome gestört. Da die Ar-Atome ein fcc-Gitter bilden, verbleibt ein Hamiltonoperator, der unter den Symmetrioperationen der Gruppe  $O_h$  invariant ist. Die Ausnutzung der Symmetrie wird in Abschnitt (7.5) ausführlich behandelt.

Der zweite Beitrag im Hamiltonoperator (7.11) ist die System-Bad-Wechselwirkung

$$H_{\text{SIR}} = \sum_{a,n} \mathbf{F}_a(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n^{(0)}) |a\rangle \langle a| \Delta \mathbf{R}_n \equiv \sum_{a,nk} \sum_a F_{a,nk} |a\rangle \langle a| \Delta R_{nk} . \quad (7.14)$$

$k = x, y, z$  bezeichnet die drei Raumrichtungen und  $F_{a,nk} = F_{ak}(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n^{(0)})$ .

## 7.2 Linearer Absorptionskoeffizient

Die im letzten Abschnitt eingeführte Einteilung des Systems in relevantes System, Umgebung und Wechselwirkung wird jetzt benutzt, um die Formel für den linearen Absorptionskoeffizienten abzuleiten. Unter der Annahme, daß für die interessierenden optischen Übergänge nur das relevante System an das elektrische Feld koppelt (das heißt, daß der Dipoloperator nur von den Systemfreiheitsgraden abhängt), können die Ergebnisse aus Kapitel 3 direkt auf das vorliegende Problem übernommen werden. Als bedeutsam erweist sich dabei, daß die System-Umgebungs-Wechselwirkung  $H_{\text{SIR}}$  (7.14) in der bilinearen Form vorliegt, wie sie in Kapitel 2 vorausgesetzt wurde. Dort war die System-Umgebungs-Wechselwirkung eingeführt worden als

$$H_{\text{SIR}} = \sum_j K_j \Phi_j . \quad (7.15)$$

$K_j$  bezeichnet den Systemanteil und  $\Phi_j$  den Umgebungsanteil der Wechselwirkung. Der Index  $j$  läuft über die vorher nicht näher spezifizierten Kanäle der Wechselwirkung. Durch Vergleich mit (7.14) ergibt sich

$$K_j = \sum_a F_{a;nk} |a\rangle \langle a|, \quad (7.16)$$

und

$$\Phi_j = \Delta R_{n;k}, \quad (7.17)$$

so daß man  $j$  als Index versteht, der den elektronischen Zustand des HCl  $a$  und die (dreidimensionale) Position  $R_n$  des Gitteratoms charakterisiert.

Der Umgebungshamiltonoperator  $H_R$  stellt ein Phononenbad dar. Die Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade  $C$  läßt sich aus der Spektraldichte der Phononen ableiten. Es gilt:

$$C(nk, n_k^0; t) = \text{tr}_R \{ \hat{r}_{eq} \Delta R_{n;k}(t) \Delta R_{n^0;k^0}(0) \}. \quad (7.18)$$

Für Phononensysteme gilt folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} & \text{tr}_R \{ \hat{r}_{eq} (C_{sq}(t) + C_{sq}^\dagger(t)) (C_{sq^0}(0) + C_{sq^0}^\dagger(0)) \} = \\ & \delta_{s;s^0} \delta_{q;q^0} (1 + n(\omega_{sq})) e^{i\Gamma_{sq}t} + n(\omega_{sq}) e^{i\Gamma_{sq}t} \equiv \delta_{s;s^0} \delta_{q;q^0} \gamma_{sq}(t) \end{aligned} \quad (7.19)$$

mit der durch die Boseverteilung  $n(\omega) = \{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\}^{-1}$  eingeführten Temperaturabhängigkeit. Einsetzen von Gleichung (7.5) liefert

$$C(nk, n_k^0; t) = \sum_{sq} u_{sq;k}(n) u_{sq;k^0}(n^0) \gamma_{sq}(t), \quad (7.20)$$

wobei sich dieser Ausdruck unter Berücksichtigung der Definition der Spektraldichte

$$J(nk, n_k^0; \omega) = \sum_{sq} u_{sq;k}(n) u_{sq;k^0}(n^0) \delta(\omega - \omega_{sq}) \quad (7.21)$$

noch weiter umformen läßt zu:

$$C(nk, n_k^0; t) = \int d\omega e^{i\Gamma_{sq}t} (1 + n(\omega)) + e^{i\Gamma_{sq}t} n(\omega) J(nk, n_k^0; \omega). \quad (7.22)$$

Damit folgt für den Relaxationsanteil der Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix des relevanten Systems

$$\mathcal{R} \hat{\varrho}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_{nk} [K_{nk}, \Lambda_{nk} \hat{\varrho}(t) - \hat{\varrho}(t) \Lambda_{nk}^+], \quad (7.23)$$

mit

$$\Lambda_{nk} = \sum_{n^0 k^0} \int dt C(nk, n_k^0; t) e^{i\Gamma_{sq}t} \sum_a F_{a;n^0 k^0} |a\rangle \langle a| e^{i\Gamma_{sq}t} \hbar. \quad (7.24)$$

Damit sind alle Voraussetzungen geschaffen, um die lineare Absorption gemäß Gleichung (3.12) zu berechnen. Vorher ist es jedoch erforderlich, eine geeignete Darstellung für den reduzierten statistischen Operator zu finden. Zu diesem Zweck wird im nächsten Abschnitt auf die beteiligten elektronischen Zustände des HCl eingegangen.

### 7.3 Elektronische Basis für den statistischen Operator des relevanten Systems

Der reduzierte statistische Operator des relevanten Systems schreibt sich in der elektronischen Basis als

$$\hat{\rho} = \sum_{a,b} \hat{\rho}_{ab} |a\rangle\langle b|, \quad (7.25)$$

wobei die  $\hat{\rho}_{ab}$  Operatoren sind, die von der H-Koordinate  $\mathbf{x}$  abhängen. In der Bewegungsgleichung (2.3) für den reduzierten statistischen Operator ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{ab} = -\frac{i}{\hbar} \{H_a \hat{\rho}_{ab} - \hat{\rho}_{ab} H_b\} - \langle a | \mathcal{R} \hat{\rho} | b \rangle. \quad (7.26)$$

Bei der Untersuchung der Matrixelemente des dissipativen Anteils  $\mathcal{R}$  der Bewegungsgleichung ist zu beachten, daß dieser diagonal bezüglich der elektronischen Quantenzahlen ist. Sowohl der Systemanteil  $\Phi$  als auch der Umgebungsanteil  $K$  der System-Umgebungs-Wechselwirkung ist diagonal in der elektronischen Basis. Die Operatoren  $\Lambda$  und  $\Lambda^+$  aus Gleichung (7.23) sind über eine Zeitentwicklung nach der Systemdynamik mit den Kräften  $F_{na}$  verknüpft (7.24).

$$e^{\Gamma i \hbar S t} \sum_a F_{a,nk} |a\rangle\langle a| e^{i \hbar S t} = \sum_a e^{\Gamma i \hbar A t} F_{a,nk} e^{i \hbar A t} |a\rangle\langle a| \quad (7.27)$$

Dadurch ergibt sich, daß durch den dissipativen Anteil keine Kopplung der elektronischen Matrixelemente von  $\hat{\rho}$  stattfindet. Die Systemdynamik enthält ebenfalls keine Kopplungen der beiden elektronischen Zustände. Aus diesem Grunde zerfällt die Propagation von  $\hat{\rho}$  in 4 von einander unabhängige Propagationen der einzelnen Matrixelemente  $\hat{\rho}_{gg}$ ,  $\hat{\rho}_{ee}$ ,  $\hat{\rho}_{eg}$  und  $\hat{\rho}_{ge}$ . Die beiden letztgenannten sind zueinander hermitesch konjugiert.

Entwickelt man die Spur in der Gleichung für den linearen Absorptionskoeffizienten (3.12) nach den elektronischen Zuständen des HCl, so erkennt man, daß für die lineare Absorption nur das Matrixelement  $\hat{\rho}_{eg}$  bzw.  $\hat{\rho}_{ge}$  eine Rolle spielt. Durch Einführung der Größen  $u$  und  $v$

$$\hat{u}(t) = e^{\Gamma i \mathcal{L} t} \hat{\mu} \hat{\rho}_{eq} \quad (7.28)$$

$$\hat{v}(t) = e^{\Gamma i \mathcal{L} t} \hat{\rho}_{eq} \hat{\mu} \quad (7.29)$$

ergibt sich für die Spur unter dem Fourierintegral

$$Tr_S \sum_a \hat{\mu} e^{\Gamma i \mathcal{L} t} [\hat{\mu}, \hat{\rho}_{eq}]^o = 2i \operatorname{Im} Tr_H \{ \hat{\mu}_{ge} u_{eg}(t) \}, \quad (7.30)$$

wobei  $u_{eg}(t)$  das unter Einfluß der dissipativen Dynamik gemäß  $\mathcal{L}_{\text{eff}}$  propagierte elektronische Matrixelement  $\langle e | \hat{\mu} \hat{\rho}_{eq} | g \rangle$  bezeichnet. Die Spur  $Tr_H$  läuft über die Freiheitsgrade des H-Atoms, also die Koordinate  $\mathbf{x}$ . Auf die Berechnung dieser Spur wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

## 7.4 Gemischte Darstellung für die reduzierte Dichtematrix

Die beiden beteiligten elektronischen Zustände  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  unterscheiden sich in ihrem Bindungscharakter voneinander. Im Grundzustand  $|g\rangle$  ist das HCl-Molekül ein stabiles System, die zugehörige Potentialfläche ist ähnlich einem Morsepotential mit einer Dissoziationsenergie von etwa 7 eV. Deswegen bietet sich für den elektronischen Grundzustand eine Entwicklung nach Schwingungseigenzuständen an. Im angeregten Zustand  $|e\rangle$  ist der Charakter der Potentialfläche stark dissoziativ und nur das Vorhandensein des Käfigpotentials schwächt diesen Charakter in unserem Modell etwas ab. Da gebundene Schwingungszustände nicht bekannt sind, wählen wir als Darstellung für die Schwingungsfreiheitsgrade im angeregten elektronischen Zustand die Ortsdarstellung. Die sich dadurch ergebende gemischte Darstellung ist unüblich, stellt aber die am besten an die physikalische Fragestellung angepaßte Variante dar. Die Wahl der Ortsdarstellung führt wegen der Stetigkeit der Koordinate  $\mathbf{x}$  zu einem großen numerischen Aufwand bei der Propagation des reduzierten statistischen Operators.

Das Matrixelement  $u_{\text{eg}}(t)$  wird also entwickelt entsprechend

$$\hat{u}_{\text{eg}}(t) = \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\nu} \langle \mathbf{x} | \hat{u}(t) | \nu \rangle = \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\nu} u_{\text{eg}}(\mathbf{x}, \nu; t) . \quad (7.31)$$

Dabei sind die  $\nu$  die Quantenzahlen der Schwingungseigenzustände des elektronischen Grundzustands.

Die Bewegungsgleichung für  $u$  schreibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial t} u_{\text{eg}}(\mathbf{x}, \nu; t) = -\frac{i}{\hbar} (H_{\text{e}} - E_{\text{g}}) u_{\text{eg}}(\mathbf{x}, \nu; t) - \langle \mathbf{x} | \langle e | \mathcal{R} u | g \rangle | \nu \rangle . \quad (7.32)$$

Die dissipativen Beiträge lassen sich nun umformen in:

$$\langle \mathbf{x} | \langle e | \mathcal{R} u | g \rangle | \nu \rangle = \sum_{\mathbf{y}} \sum_{\mu} d^3 \mathbf{y} R_{\text{eg}}(\mathbf{x}, \nu; \mathbf{y}, \mu) u_{\text{eg}}(\mathbf{y}, \mu; t) . \quad (7.33)$$

Es folgt weiter

$$\begin{aligned} R_{\text{eg}}(\mathbf{x}, \nu; \mathbf{y}, \mu) = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'} \int dt \delta(t) \left[ -C(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'; t) F_{\text{e};\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \langle \mathbf{x} | F_{\text{e};\mathbf{n}'\mathbf{k}'}(-t) | \mathbf{y} \rangle \right. \\ & + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) C(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'; -t) \langle \mu | F_{\text{g};\mathbf{n}\mathbf{k}}(-t) F_{\text{g};\mathbf{n}'\mathbf{k}'} | \nu \rangle \\ & - C(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'; t) \langle g\mu | F_{\text{g};\mathbf{n}\mathbf{k}} | \nu \rangle \langle \mathbf{x} | F_{\text{e};\mathbf{n}'\mathbf{k}'}(-t) | \mathbf{y} \rangle \\ & \left. - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) C(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'; -t) F_{\text{e};\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \langle \mu | F_{\text{g};\mathbf{n}\mathbf{k}}(-t) | \nu \rangle \right] . \quad (7.34) \end{aligned}$$

Damit ist eine Darstellung gefunden, die dem unterschiedlichen Bindungscharakter der elektronischen Zustände Rechnung trägt. Der Startzustand der Propagation schreibt sich in dieser gemischten Darstellung

$$u_{\text{eg}}(\mathbf{x}, \nu; 0) = d_{\text{eg}} \chi_{g^0}(\mathbf{x}) f_{g^0}, \quad (7.35)$$

wobei  $\chi_{g^0}(\mathbf{x})$  die Ortsdarstellung des Schwingungseigenzustandes  $\nu$  des elektronischen Grundzustands bezeichnet. Mit Hilfe der thermischen Verteilungsfunktion

$$f_{g^0} = \langle g\nu | \hat{\rho}_{\text{eq}} | g\nu \rangle \quad (7.36)$$

und den Definitionen

$$u_{\text{eg}}(\mathbf{x}, g\nu; t) = \mu_{\text{eg}} f_{g^0} A_{\text{eg}}(\mathbf{x}, g\nu; t) \quad (7.37)$$

und

$$A_{\text{eg}}(\mathbf{x}, g\nu; 0) = \chi_{g^0}(\mathbf{x}) \quad (7.38)$$

ist es möglich, die Formel für die lineare Absorption in eine thermisch gewichtete Summe zu überführen:

$$\alpha(\omega) = -\frac{8\pi\omega n_{\text{HCl}}}{nc\hbar} |\mu_{\text{eg}}|^2 \sum_{\nu} f_{g^0} \text{Im} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \chi_{g^0} | A_{\text{eg}}(g\nu; t) \rangle. \quad (7.39)$$

Die Größe  $A_{\text{eg}}(g\nu; t)$  spielt dabei die Rolle eines verallgemeinerten Wellenpaketes, dessen Zeitentwicklung sich unter Wirkung einer nichthermiteschen Dynamik mit nichtlokalem dissipativen Anteil vollzieht.

Die Autokorrelationsfunktion  $C(nk, n^0k^0; t)$  der Umgebungsfreiheitsgrade wurde in Gleichung (7.18) als Summe über alle Verschiebungen  $\Delta R_n$  der Matrixatome definiert. Die Annahme, daß diese Verschiebungen unabhängig voneinander sind und daß die Korrelationen in ultrakurzer Zeit abklingen, läßt Gleichung (7.34) wegen  $C(nk, n^0k^0; t) = C \delta_{n,n^0} \delta_{k,k^0} \delta(t)$  einfacher erscheinen. Die Größe  $C$  stellt die Kopplungsstärke des Systems an die ultraschnellen Korrelationen des Bades dar. Obwohl es prinzipiell möglich wäre diese Größe aus dem Phononenspektrum des Ar-Gitters zu erhalten, soll  $C$  als Modellparameter verstanden werden.

Die Annahme einer ultraschnellen Korrelationszeit des Bades ist bei Schwingungszeiten des H-Atoms von etwa 20 fs nicht gut begründet, sie stellt jedoch die einzige Möglichkeit dar, die Relaxation lokal wirken zu lassen und damit die numerische Auswertung zu ermöglichen.

Wegen der tiefen Temperaturen, bei denen die Experimente [62] durchgeführt wurden, wollen wir uns auf den Schwingungsgrundzustand  $\chi_{g0}$  beschränken. Nur dieser trägt zur thermisch gewichteten Summe (7.39) bei. Das führt zu der zusätzlichen Einschränkung  $\mu = 0, \nu = 0$ .

Die letzten Vereinfachungen führen dann auf einen lokalen Relaxationsanteil. Es gilt:

$$R_{\text{eg}}(\mathbf{x}, 0; \mathbf{y}, 0) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) C^{\mathbf{n}} F^2(\mathbf{x}) + \langle 0 | F^2(\mathbf{x}) | 0 \rangle - 2 \langle 0 | F(\mathbf{x}) | 0 \rangle F(\mathbf{x})^{\mathbf{j}} . \quad (7.40)$$

Mit  $R_{\text{eg}}(\mathbf{x}) = F^2(\mathbf{x}) + \langle 0 | F^2(\mathbf{x}) | 0 \rangle - 2 \langle 0 | F(\mathbf{x}) | 0 \rangle F(\mathbf{x})$  schreibt sich die Bewegungsgleichung für  $A_{\text{eg}}(g0; t)$  nun:

$$\frac{d}{dt} A_{\text{eg}}(g0; t) = -\frac{i}{\hbar} (H_{\text{e}} - E_{g0}) A_{\text{eg}}(g0; t) - \frac{1}{\hbar^2} C R_{\text{eg}}(\mathbf{x}) A_{\text{eg}}(g0; t) . \quad (7.41)$$

Die Bewegungsgleichung ist durch die Näherungen lokal geworden. Der nicht hermitesche Charakter der Dynamik ist dabei erhalten geblieben.

## 7.5 Symmetrieangepaßte Kugelflächenfunktionen

Die Symmetrie des Potentials  $U(\mathbf{x})$  und der Relaxationsterme  $R(\mathbf{x})$  in Gleichung (7.41) legt es nahe, Erkenntnisse der Gruppentheorie zur Lösung der Bewegungsgleichung anzuwenden.

Zu jeder Gruppe lassen sich Mengen von quadratischen Matrizen finden, die mit der üblichen Matrizenmultiplikation einen Isomorphismus zu den Gruppenelementen und der Gruppenmultiplikation bilden. Eine solche Menge von  $n \times n$ -Matrizen wird als  $n$ -dimensionale Darstellung der Gruppe bezeichnet.

Durch Anwendung einer unitären Transformation läßt sich eine gegebene Darstellung in eine andere Darstellung überführen. Dabei kann es vorkommen, daß die Matrizen der Darstellung nach der unitären Transformation in kleinere Blockdiagonalmatrizen zerfallen. Gibt es eine unitäre Transformation derart, daß die Dimension und Reihenfolge der Blockdiagonalmatrizen für jede Matrix der Darstellung gleich sind, so spricht man von einer reduziblen Darstellung. Die Blockdiagonalmatrizen sind ebenfalls eine Darstellung der Gruppe, allerdings mit einer kleineren Dimension.

Ist eine solche Zerlegung einer Darstellung nicht möglich, so spricht man von einer irreduziblen Darstellung. Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe entspricht der Anzahl der Klassen der Gruppe. Die irreduziblen Darstellungen werden im folgenden mit dem Symbol  $D^{\mathbf{fl}}$  bezeichnet, wobei der Index  $\gamma$  die entsprechende Darstellung charakterisiert, ihre Dimension sei  $d_{\mathbf{fl}}$ .

Die Elemente einer Gruppe lassen sich sowohl auf Punkte im 3-dimensionalen Raum, als auch auf Funktionen anwenden. Dabei ist die Wirkung einer Symmetrieeoperation  $\mathcal{R}$  auf eine Funktion  $f(\vec{r})$  wie folgt definiert:

$$\mathcal{R} f(\vec{r}) = f(\mathcal{R}^{\Gamma 1} \vec{r}) . \quad (7.42)$$

Die Menge von Funktionen  $\{f_1^{\text{fl}}, f_2^{\text{fl}}, \dots, f_{\text{dff}}^{\text{fl}}\}$  wird eine Basis der irreduzibelen Darstellung  $D^{\text{fl}}$  genannt, wenn für alle Gruppenelemente  $\mathcal{R}$  gilt:

$$\mathcal{R} f_i^{\text{fl}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\text{dff}} f_j^{\text{fl}}(\vec{r}) D^{\text{fl}}(\mathcal{R})_{ij} . \quad (7.43)$$

Basisfunktionen, die zu verschiedenen irreduzibelen Darstellungen gehören, sind zueinander orthogonal. Für Matrixelemente von Operatoren  $\hat{O}$ , die invariant unter den Symmetrioperationen der Gruppe sind, gilt:

$$\int d^3r f_i^{\text{fl}1} \hat{O} f_j^{\text{fl}2} = \langle f_i^{\text{fl}1} | \hat{O} | f_j^{\text{fl}2} \rangle \propto \delta_{\text{fl}2, \text{fl}1} . \quad (7.44)$$

Diese Eigenschaft der Basisfunktionen läßt sich gewinnbringend bei der numerischen Lösung der Bewegungsgleichung (7.32) einsetzen. Sowohl der Hamiltonoperator, als auch der Relaxationsanteil besitzen die Symmetrie der Punktgruppe  $O_{\text{h}}$ , d. h. sind invariant bei der Anwendung aller Symmetrioperationen von  $O_{\text{h}}$ . Bei der Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten muß die Kohärenz  $A(g\nu, t)$  unter Verwendung der Bewegungsgleichung (7.32) propagiert werden. Der Startzustand  $A(g\nu, 0)$  läßt sich wegen der linearen Unabhängigkeit der Basisfunktionen verschiedener irreduzibelen Darstellungen einer Gruppe eindeutig als Superposition von Funktionen  $A^{\text{fl}}$  darstellen, die jeweils zu verschiedenen  $D^{\text{fl}}$  gehören:

$$A(g\nu, 0) = \sum_{\text{fl}} A^{\text{fl}}(g\nu, 0) . \quad (7.45)$$

Das Einsetzen dieser Summe in Gleichung (7.32) und die Ausnutzung der Orthogonalität der  $A^{\text{fl}}$  verschiedener Darstellungen ergibt, daß die Lösung  $A(g\nu, t)$  sich zusammensetzt aus den voneinander unabhängigen  $A^{\text{fl}}(g\nu, t)$ . Wenn also der Startzustand keine Anteile einer bestimmten Darstellung  $D^{\text{fl}}$  besitzt, so bleibt das auch für den in der Zeit propagierten Zustand gültig.

Die konkrete Ausnutzung obiger Erkenntnis vollzieht sich bei der Entwicklung von  $A(g\nu, t)$  in Kugelflächenfunktionen und einen Radialanteil.

$$A(g\nu, 0, r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{l;m}(g\nu, 0, r) Y_{l;m}(\theta, \phi) \quad (7.46)$$

Aus den  $Y_{l;m}$  zu gegebenem  $l$  lassen sich Linearkombinationen  $Y_{l;i}^{\text{SA}}$  bilden, die jeweils zu verschiedenen irreduzibelen Darstellungen  $D^{\text{fl}}$  gehören. Diese werden als symmetrie-adaptierte Kugelflächenfunktionen (SASH) bezeichnet. Bei gegebenem  $l$  gibt  $n_{l;\text{fl}}$  die Anzahl der linear unabhängigen symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen an, die es für eine Darstellung  $D^{\text{fl}}$  gibt.  $n_{l;\text{fl}}$  ist ein Vielfaches der Dimension der Darstellung, die Anzahl kann auch Null sein.

Es gilt:

$$Y_{l;i;\text{fl}}^{\text{SA}} = \sum_{m=1}^{\text{dff}} M_{l;i;\text{fl}}^{\text{fl}} Y_{l;m} \quad i = 0, \dots, n_{l;\text{fl}} . \quad (7.47)$$



Das Auffinden der Transformationsmatrizen  $M_{l;i;m}^{\text{fl}}$  ist im Anhang B näher beschrieben. Zur Vereinfachung der Notation werden die symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen mit wachsendem  $l$  mit dem Index  $i$  durchnummeriert,  $Y_i^{\text{SA,fl}}$  bezeichnet also die  $i$ -te symmetrie-adaptierte Kugelflächenfunktion der Darstellung  $\gamma$ .

Das Einsetzen von (7.47) in Gleichung (7.46) liefert dann:

$$A(g0, \mathbf{x}; 0) = \sum_{\text{fl}} \sum_{i\text{fl}=0}^{\infty} \psi_{\text{fl},i\text{fl}}(g0, r; 0) Y_{i\text{fl}}^{\text{SA,fl}}(\theta, \phi) . \quad (7.48)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes des HCl beim Einbau in das Ar-Gitter nur unwesentlich gestört wird, sind die  $A(g0, \mathbf{x}; 0)$  Funktionen mit ausgeprägter Symmetrie, da die Wirkung des Dipoloperators in der Condon-Näherung behandelt wird. Insbesondere trifft das auf den Schwingungsgrundzustand zu, da dieser als energetisch tiefster Zustand am stärksten lokalisiert ist und somit durch das durch die Ar-Atome erzeugte Potential die geringste Störung erfährt.

Der Schwingungsgrundzustand  $\chi_{g0}(\mathbf{x})$  des HCl ist kugelsymmetrisch und damit auch  $A(g0, \mathbf{x}; 0)$ . In der Entwicklung (7.48) taucht somit nur die Darstellung  $A_{1g}$  auf, da diese die totalsymmetrische Funktion als Basisfunktion besitzt.

In Tabellenwerken der Gruppentheorie [64] findet sich die Anzahl der zur Darstellung  $A_{1g}$  gehörenden symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen für  $l = 0 \dots 30$ . Nur für gerade Drehimpulsquantenzahlen ist  $n_{l,A_{1g}}$  verschieden von Null, bis einschließlich  $l = 12$  sind es 7. Dadurch reduziert sich der numerische Aufwand bei der Behandlung der Bewegungsgleichung beträchtlich. Anstelle von 169 Entwicklungsfunktionen, die man bei Berücksichtigung aller Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}^l = 0, 12$  brauchen würde, sind es nur 7 symmetrie-adaptierte Kugelflächenfunktionen. Bei anderen  $l$  sind die Verhältnisse ähnlich.

Mit der im Anhang B beschriebenen Methode ist es möglich, die symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen der Darstellung  $A_{1g}$  durch Anwendung von Rekursionsformeln numerisch bis zu  $l = 48$  zu gewinnen. Einige graphische Darstellungen der so erzeugten symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen finden sich im Anhang.

Für  $A(g0, \mathbf{x}; 0)$  lautet die Entwicklung nach symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen also:

$$A(g0, \vec{r}, t) = \sum_{i=0}^{i_{\text{Max}}} u_i(r, t) Y_i^{\text{SA}}(\theta, \phi) . \quad (7.49)$$

Die  $u_i(r)$  bezeichnen dabei den Radialteil der Entwicklung.  $i_{\text{Max}}$  wird so gewählt, daß die Besetzung, die sich während der gesamten Propagationsdauer in  $u_{i_{\text{Max}}}$  ansammelt, vernachlässigbar ist. Das bedeutet, daß die richtige Wahl von  $i_{\text{Max}}$  erst durch die numerischen Ergebnisse gerechtfertigt wird.

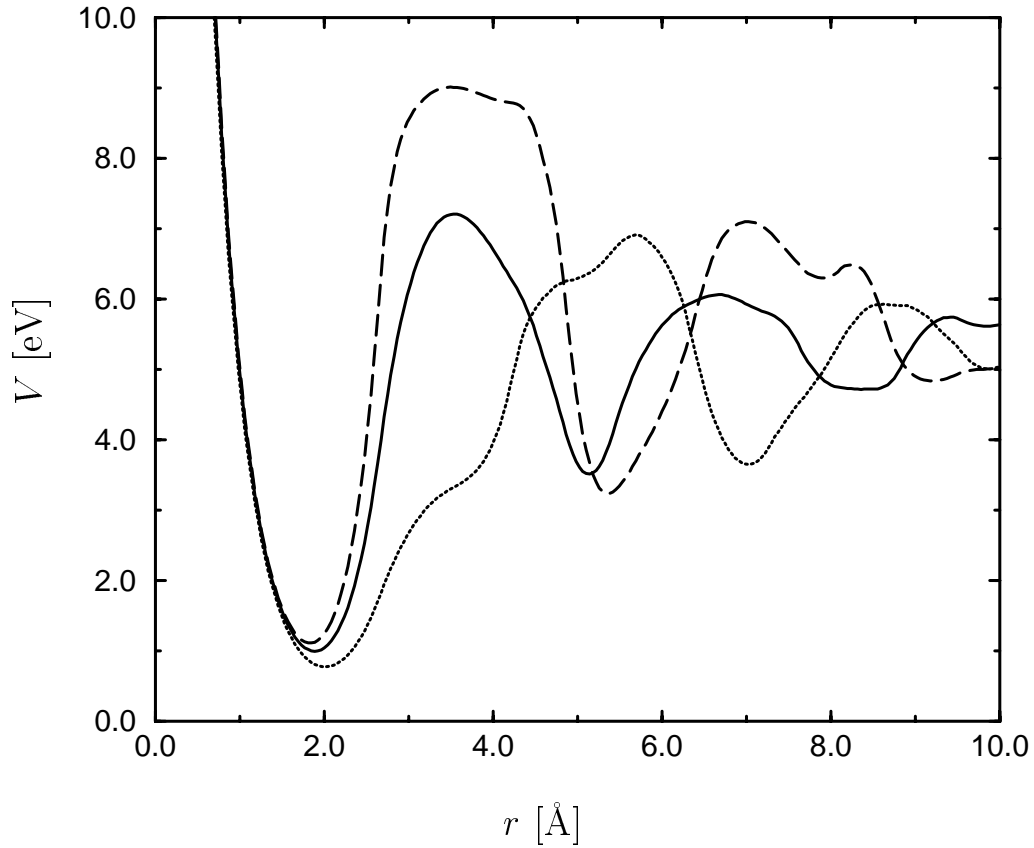


Abbildung 7.2: Die Potentiale  $V_{ii}(r)$  der nach symmetrieadaptierten Kugelflächenfunktionen entwickelten Bewegungsgleichung (7.50). ( $i = 1$  durchgezogene Linie,  $i = 2$  punktierte Linie und  $i = 3$  gestrichelte Linie). Durch die Kopplungsfunktionen  $V_{1j}$  kann das Startwellenpaket von der Potentialfläche  $V_{11}$  zur Potentialfläche  $V_{22}$  oder  $V_{33}$  übergehen und dadurch die hohe Barriere von  $V_{11}$  überwinden. Die Relaxationsfunktionen  $R_{ij}$  koppeln ebenfalls die einzelnen Potentialflächen.

Die Bewegungsgleichung für  $A(g0, \mathbf{x}; 0)$  läßt sich nach Einsetzen der Entwicklung (7.49) auch als gekoppeltes System von Schrödingergleichungen für die  $u_i(r, t)$  ansehen. Die Gleichungen lauten:

$$i\hbar \frac{d}{dt} u_i(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} u_i(r, t) + \frac{\hbar^2 l(i)(l(i)+1)}{2mr^2} u_i(r, t) + \sum_j (V_{ij}(r) + iC R_{ij}(r)) u_j(r, t). \quad (7.50)$$

Die  $V_{ij}(r)$  stellen dabei die Kopplung zwischen den einzelnen Potentialflächen  $V_{ii}(r)$  dar, die  $R_{ij}(r)$  sind die durch die Relaxationsterme induzierten Kopplungen. Sie ergeben sich als “Matrixelemente” des Potentials  $U(\mathbf{x})$  bzw. des Relaxationsanteils  $R_{eg}(\mathbf{x})$  in der Darstellung der symmetrie-angepaßten Kugelflächenfunktionen.

$$V_{ij}(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\phi d\theta r^2 \sin(\theta) Y_i^{SA}(\theta, \phi) U(\mathbf{x}) Y_j^{SA}(\theta, \phi) \quad (7.51)$$

bzw.

$$R_{ij}(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\phi d\theta r^2 \sin(\theta) Y_i^{SA}(\theta, \phi) R_{eg}(\mathbf{x}) Y_j^{SA}(\theta, \phi). \quad (7.52)$$

In den Abbildungen (7.2) und (7.3) sind diese Terme als Funktion des Abstands zum Ursprung aufgetragen.

Gleichung (7.50) stellt ein gekoppeltes System 1-dimensionaler Differentialgleichungen zweiter Ordnung in der Zeit und im Ort dar. Zur numerischen Behandlung wird hier eine Split-Operator-Methode in Verbindung mit einer Fast-Fourier-Transformation zur Berechnung der zweiten Ortsableitungen verwendet. Näheres zu dieser Methode findet sich in [65].

## 7.6 Berechnete Spektren in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke an die Umgebung

Zur Berechnung der Spektren werden zunächst alle benötigten symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen berechnet (siehe dazu Anhang B), um dann durch Integration über die Kugelsphäre  $S(r)$  die  $V_{ij}(r)$  und  $R_{ij}(r)$  zu bestimmen. Das ist der zeitintensivste Teil der Rechnung und kann je nach Anzahl der berücksichtigten Entwicklungsfunktionen ein bis mehrere Tage dauern. Die eigentliche Propagation ist von dem Wechselwirkungsparameter  $C$  abhängig, wobei für einen neuen Wert von  $C$  die  $V_{ij}$  und  $R_{ij}$  nicht neu berechnet werden brauchen. Dadurch lassen sich die hier vorgestellten Ergebnisse relativ schnell (10-30 Minuten auf HP735) erzielen.

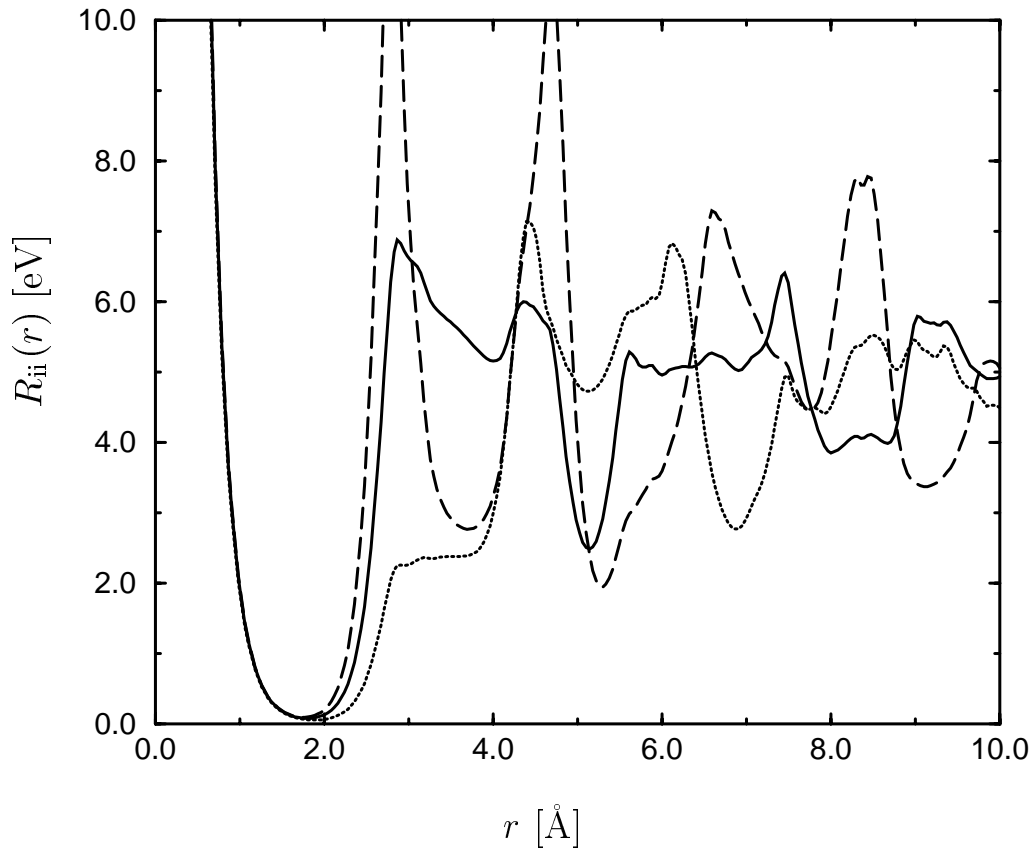


Abbildung 7.3: Die Relaxationsfunktionen  $R_{ii}(r)$  der nach symmetrieadaptierten Kugelflächenfunktionen entwickelten Bewegungsgleichung (7.50). ( $i = 1$  durchgezogene Linie,  $i = 2$  punktierte Linie und  $i = 3$  gestrichelte Linie). Die  $R_{ii}$  sind näherungsweise mit dem Quadrat des Gradienten von  $V_{ii}$  verknüpft. Deswegen erreicht  $R_{ii}$  maximale Werte an den Positionen, an denen  $V_{ii}$  den größten Anstieg hat. (Vergleich mit Abbildung (7.2))

Es wurden zunächst Testrechnungen angestellt, wieviele Entwicklungsfunktionen erforderlich sind, um Absorptionsspektren zu berechnen. Es zeigte sich, daß eine maximale Drehimpulsquantenzahl  $l_{\text{Max}} = 12$  ausreichend ist. Die zugehörige Potentialfläche wird während der Propagation kaum besetzt und die Spektren ändern sich nicht mehr bei weiterer Erhöhung von  $l_{\text{Max}}$ .

Nach weiteren Testrechnungen, die die Dynamik der  $u_i$  untersuchten, wurde die Diskretisierung der Ortskoordinate  $r$  auf 256 Gitterpunkte im Intervall von 0 bis 10 Å festgelegt.

In Abbildung (7.4) sind die berechneten Absorptionsspektren für drei verschiedene Wechselwirkungsstärken mit der Umgebung dargestellt. Der Wert von  $C$ , der mit dem Experiment [62] vergleichbare Ergebnisse liefert, liegt zwischen  $C = 0.4$  und  $C = 0.5$ .

## 7.7 Aussagen über die Dynamik des H-Atoms

Wenn auch die zur Berechnung der linearen Absorption erforderliche Lösung der Bewegungsgleichung nur elektronische Nichtdiagonalelemente untersucht, so lassen sich doch unter einigen Annahmen Rückschlüsse auf die Besetzung und auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wasserstoffatoms ziehen.

Das Diagonalelement  $\hat{\rho}_{ee}$  der reduzierten Dichtematrix beschreibt die Bewegung des H-Atoms auf der angeregten Potentialfläche. Das aus den bei der Berechnung propagierten Größen  $A_{eg}(\mathbf{x}, t)$  aufgebaute Konstrukt  $P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = A_{eg}(\mathbf{x}, t)A_{ge}(\mathbf{y}, t)$  hat bis auf einen normerhaltenden Term die gleiche Bewegungsgleichung wie  $\hat{\rho}_{ee}$ . Wird  $P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  normiert, so erhält man dadurch eine Näherung für  $\hat{\rho}_{ee}$ . Für den Fall verschwindender Kopplung an das Phononenbad wird  $P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \langle \mathbf{x} | \hat{\rho}_{ee} | \mathbf{y} \rangle$ . Für den Zeitpunkt  $t = 0$  entspricht der Ausdruck  $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t)$  der Situation nach einer instantanen Anregung des HCl-Moleküls. Daher ist die zeitliche Entwicklung von  $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t)$  als Näherung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms nach einer impulsiven Anregung des HCl-Moleküls zu verstehen. Somit ist es möglich aus der bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten auftretenden Größe  $A_{eg}(\mathbf{x}, t)$  Aussagen über die Bewegung des H-Atoms zu gewinnen, obwohl  $A_{eg}(\mathbf{x}, t)$  eigentlich nur die Dynamik der elektronischen Kohärenz beschreibt.

In den folgenden Abbildungen ist die normierte Größe  $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t)$ , die im Sinne der obigen Erläuterungen als für zwei verschiedene Kopplungsstärken an die Umgebung dargestellt.

$P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t)$  ist eine dreidimensionale Größe und verlangt deswegen eine besondere

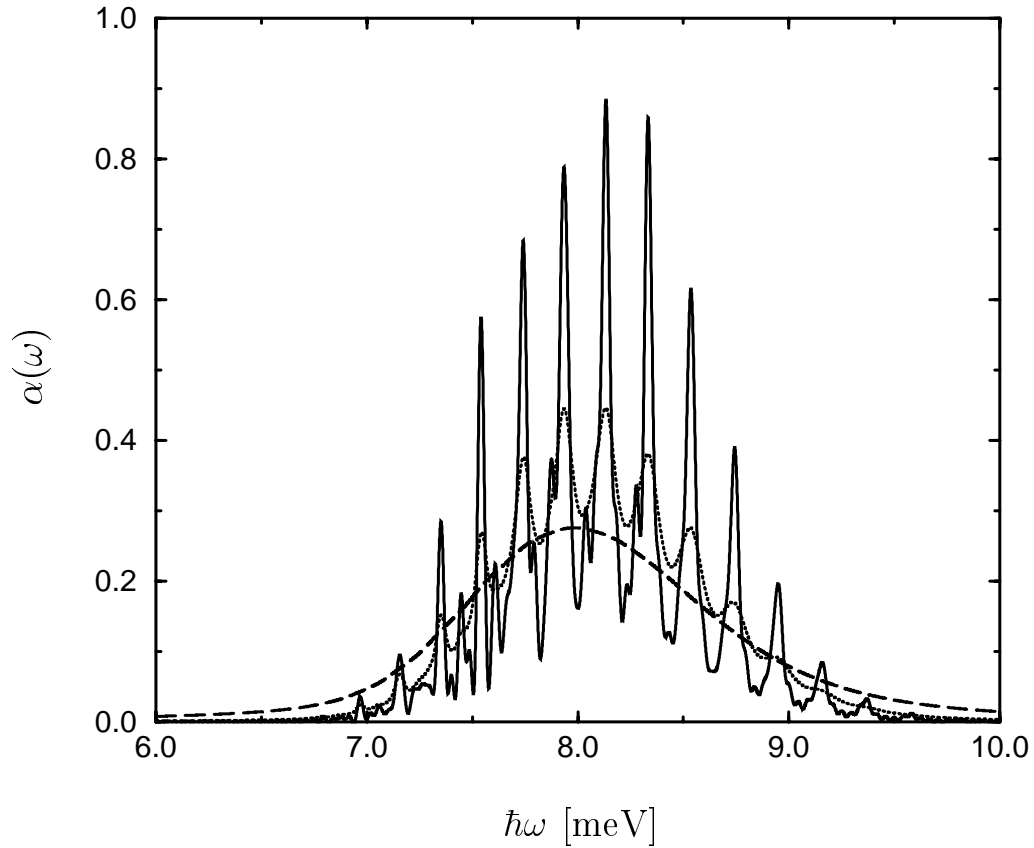


Abbildung 7.4: Linearer Absorptionskoeffizient von HCl in Ar bei verschiedenen Wechselwirkungsstärken mit der Umgebung. Die durchgezogene Linie entspricht der schwächsten Ankopplung ( $C = 0.02$ ) und zeigt die durch die Reflexionen des H-Atoms am Ar-Käfig hervorgerufenen Strukturen am deutlichsten. Für die punktierte Linie gilt ( $C = 0.1$ ) und für die gestrichelte Linie ist in etwa die im Experiment [62] beobachtete Abhängigkeit realisiert ( $C = 0.5$ ).

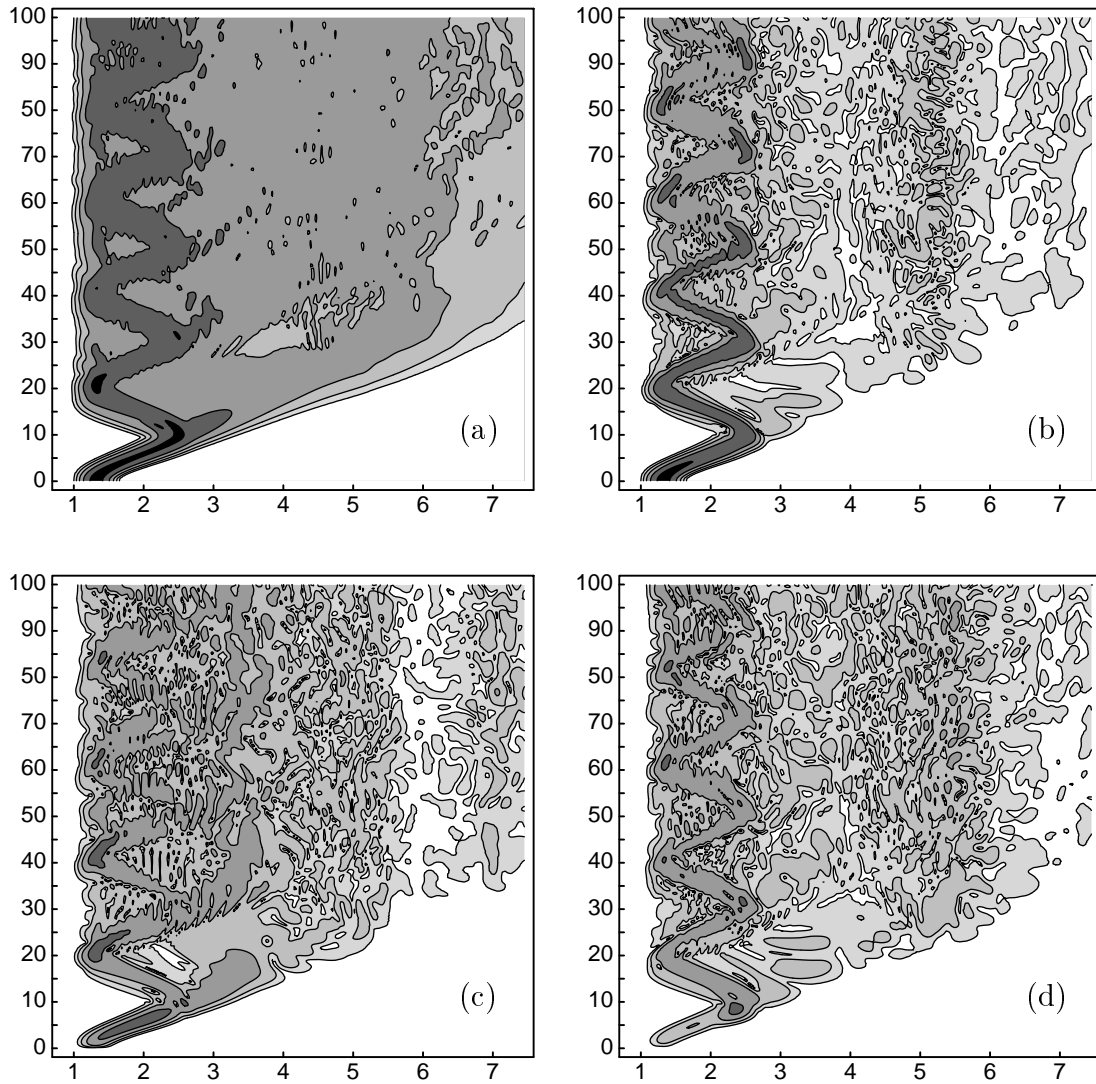


Abbildung 7.5: (a) Wahrscheinlichkeitsdichte des H-Atoms im Abstand  $r$  vom Ursprung als Funktion der Zeit ohne Ankopplung an die Badphononen ( $C = 0$ ). Die anderen Abbildungen (b), (c) und (d) zeigen jeweils den Anteil der ersten, zweiten und dritten Entwicklungskomponente  $P_i(t)$ . Entlang der Ordinate ist jeweils  $t$  in fs aufgetragen, entlang der Abszisse  $r$  in Å. Der Schritt von einer Graustufe zur nächsten entspricht einem Faktor 10 in der Wahrscheinlichkeitsdichte.

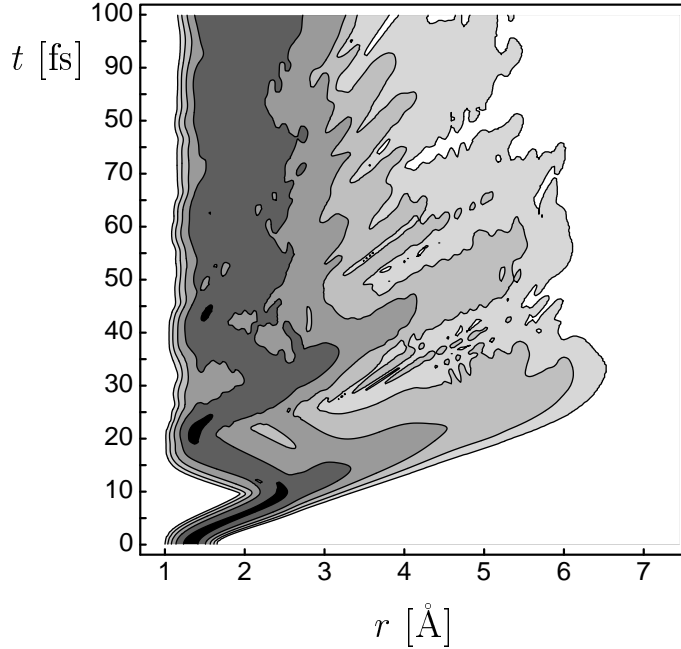


Abbildung 7.6: Wahrscheinlichkeitsdichte des H-Atoms im Abstand  $r$  vom Ursprung als Funktion der Zeit bei mittlerer Ankopplung an die Badphononen ( $C = 0.1$ ).

Behandlung bei der graphischen Darstellung. In Abbildung (7.5) ist der Radialteil

$$P(r, t) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\phi d\theta r^2 \sin(\theta) P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t) \quad (7.53)$$

der Besetzung ohne Kopplung  $C = 0$  an die Umgebung dargestellt. Die einzelnen Graphiken zeigen sowohl die gesamte Besetzung als auch die Entwicklung von  $P(r, t) = P_1(r, t)$  aufgeschlüsselt nach den einzelnen Potentialflächen  $V_{ii}(r)$  ( $i=1,2,3$ ). Man erkennt deutlich die erste Wiederkehr des H-Atoms nach dem Stoß mit der ersten Koordinationsschale der Ar-Matrix nach etwa 18 fs. Das ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus gemischt quantenmechanisch-klassischen Rechnungen an  $\text{Ar} \cdots \text{HCl}$  [10].

Eine höhere Kopplungsstärke an die Umgebung,  $C = 0.1$ , wurde für Abbildung (7.6) benutzt. Im Vergleich mit Abbildung (7.5) erkennt man, daß die Schwingungen des H-Atoms ausgedämpft werden und daß sich nach etwa 50 fs der größte Teil des Wellenpaketes wieder in der ersten Koordinationsschale befindet. Die Dissoziation des H-Atoms vom Cl-Atom und aus dem Ar-Käfig wird also durch die Wechselwirkung mit der Umgebung behindert. Diese Aussage wurde für alle untersuchten Wechselwirkungsstärken  $C$  bestätigt. Das Entweichen des H-Atoms aus dem Ar-Käfig ist um so effektiver, je geringer die Wechselwirkung mit dem Phononenbad ist.



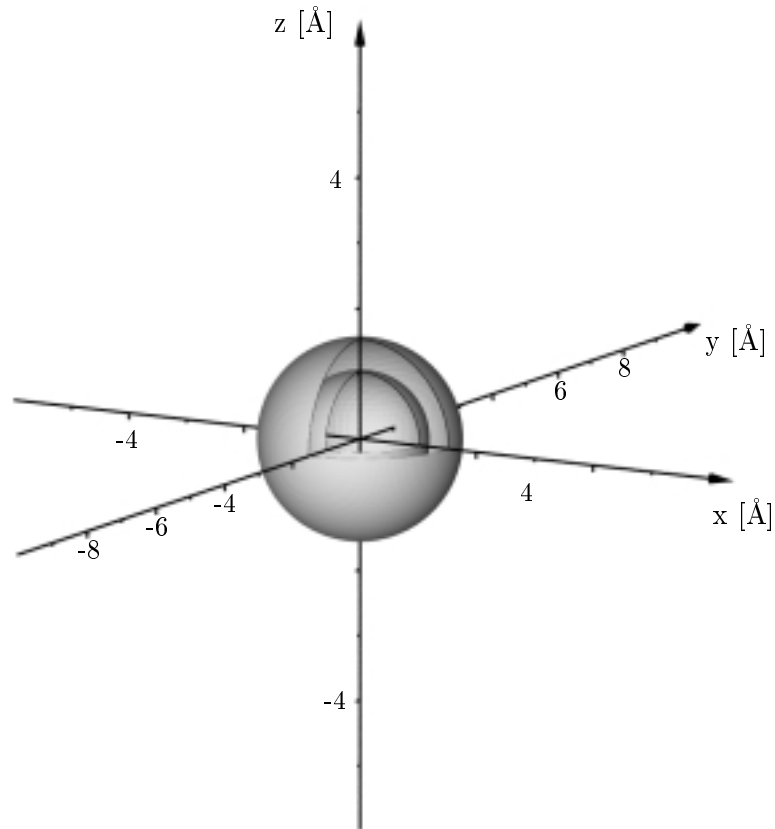


Abbildung 7.7: Die Isowahrscheinlichkeitsfläche bei  $t = 0$  fs entspricht dem Startzustand der Propagation. Dieser ist kugelsymmetrisch und erscheint in der Abbildung als zwei konzentrische Kugelschalen.

Eine bessere räumliche Übersicht über die Dynamik des H-Atoms erhält man aus der dreidimensionalen Darstellung von Flächen gleicher Wahrscheinlichkeitsdichte (Isowahrscheinlichkeitsfläche)  $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t) \equiv W$  zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$ . Da die durch  $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t)$  bestimmten Flächen infolge der häufigen Streuung des H-Atoms an den Ar-Atomen ein komplizierte Struktur auch innerhalb des eingeschlossenen Volumens besitzen, ist bei den Abbildungen ein Teil der Fläche entfernt worden, um einen Blick in das Innere zu gestatten. Damit die komplizierte Form der Bewegung des H-Atoms besser zu erkennen ist, wurde für die folgenden Abbildungen eine Dynamik unter dem Einfluß einer schwachen Wechselwirkung mit dem Phononenbad gewählt ( $C = 0.01$ ).

Das Aussehen des Startwellenpaketes (7.7) gleicht zwei konzentrischen Kugelschalen. Die Konstante  $W$  wurde so bestimmt, daß zwischen diesen Schalen 95% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms liegen.

Nach 5 fs (Abbildung (7.8)) hat sich das Wellenpaket ausgebreitet, es sind jedoch nur leichte Störungen der Kugelsymmetrie durch die Ar-Atome sichtbar. Der Zustand des HCl-Moleküls zu diesem Zeitpunkt ist durchaus mit der Situation bei der Photodissoziation von HCl in der Gasphase zu vergleichen. Die Gitteratome hatten noch keinen Einfluß auf die Dynamik des H-Atoms.

Zum Zeitpunkt  $t = 10$  fs (Abbildung (7.9)) sieht man deutliche Verformungen an den äußeren Regionen der Isowahrscheinlichkeitsfläche. Das H-Atom hat die erste Koordinationschale erreicht und wird an den Ar-Atomen gestreut. Auch die innere Fläche weicht von der ursprünglichen Kugelform ab. Es beginnen sich Einschnitte und Ausstülpungen zu bilden. Diese wachsen weiter aufeinander zu, so daß nach 15 fs (Abbildung (7.10)) das Wellenpaket Kanäle aufweist, die den Außenbereich mit dem Innenbereich verbinden. An diesen Stellen führt die Streuung der H-Wellenfunktion an den Ar-Atomen zu einer deutlichen Verringerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

An der Ausdehnung der inneren Schale erkennt man, daß ein großer Anteil der Wahrscheinlichkeit wieder zum Ursprungsort zurückgekehrt ist. Das ist in Übereinstimmung mit der Abbildung (7.5), aus der sich etwa 18 fs für die erste Wiederkehr des Wellenpaketes ablesen lassen.

Nach 20 fs (Abbildung (7.11)) erkennt man die hauptsächlichen Dissoziationskanäle des H-Atoms aus dem Käfig. Diese liegen in  $[100]$  und  $[111]$  bzw. äquivalenten Richtungen. Durch diese gelangt ein Teil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in die nächste Koordinationsschale. Außerdem haben sich durch die Verbreiterung der Kanäle kleinere isolierte Gebiete gebildet, die sich vom ursprünglichen Wellenpaket abspalten. Im Innern erkennt man die kugelförmige innere Schale des Wellenpaketes, die von den Veränderungen an der Außenseite nicht beeinflußt wird.

Die weitere zeitliche Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms

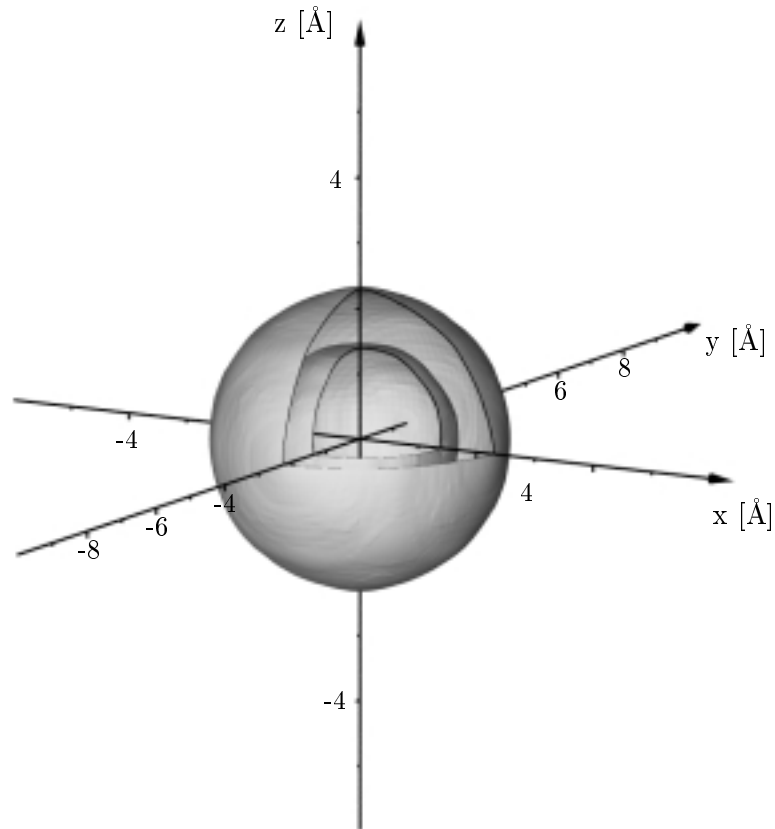


Abbildung 7.8: Isowahrscheinlichkeitsfläche bei  $t = 5$  fs. Das Wellenpaket hat sich ausgedehnt, aber noch keinen Kontakt mit der Ar-Matrix. Bisher verläuft die Dynamik des H-Atoms wie die Photodissoziation von HCl in der Gasphase

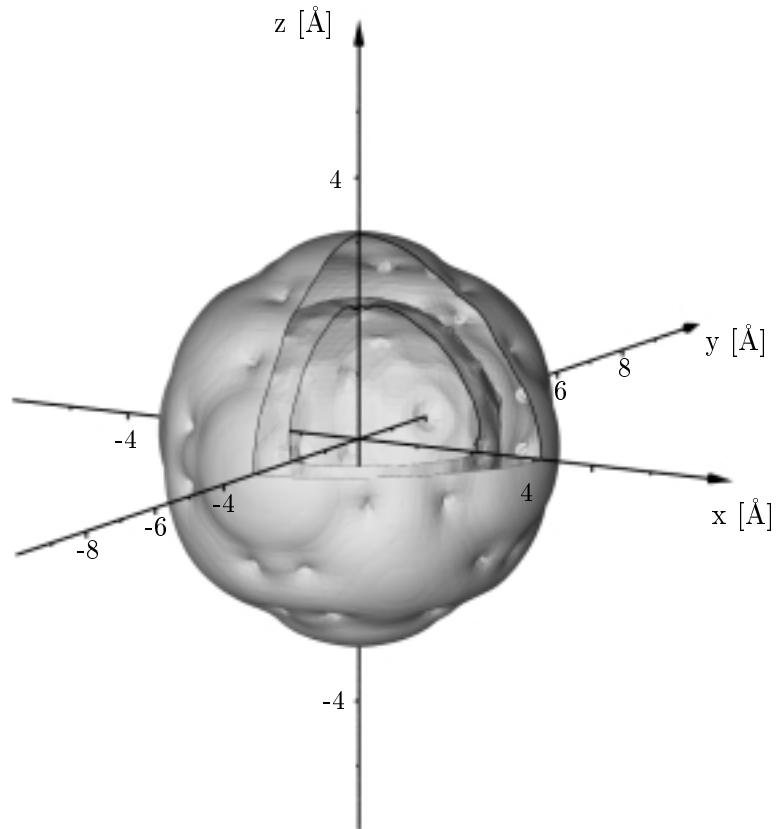


Abbildung 7.9: Isowahrscheinlichkeitsfläche bei  $t = 10$  fs. Die ersten Einschnitte und Ausstülpungen bilden sich. Das H-Atom kommt in den Einflußbereich der Ar-Atome und wird an ihnen gestreut.

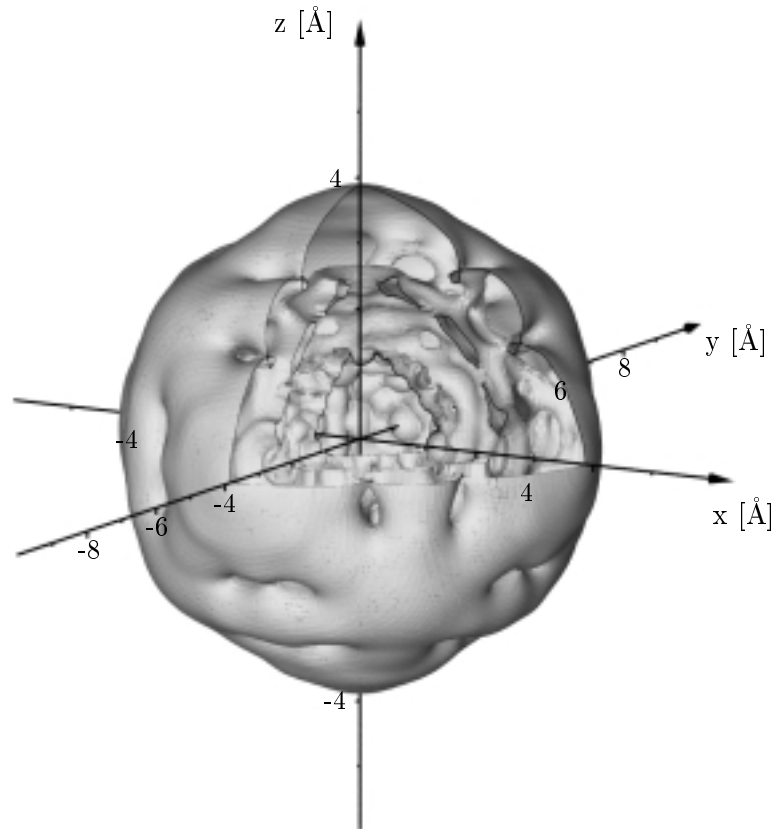


Abbildung 7.10: Isowahrscheinlichkeitsfläche bei  $t = 15$  fs. Die Einschnitte und Ausstülpungen werden ausgeprägter und bilden Kanäle, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms deutlich vermindert ist. Die innere Schale ist fast an ihre ursprüngliche Position zurückgekehrt.

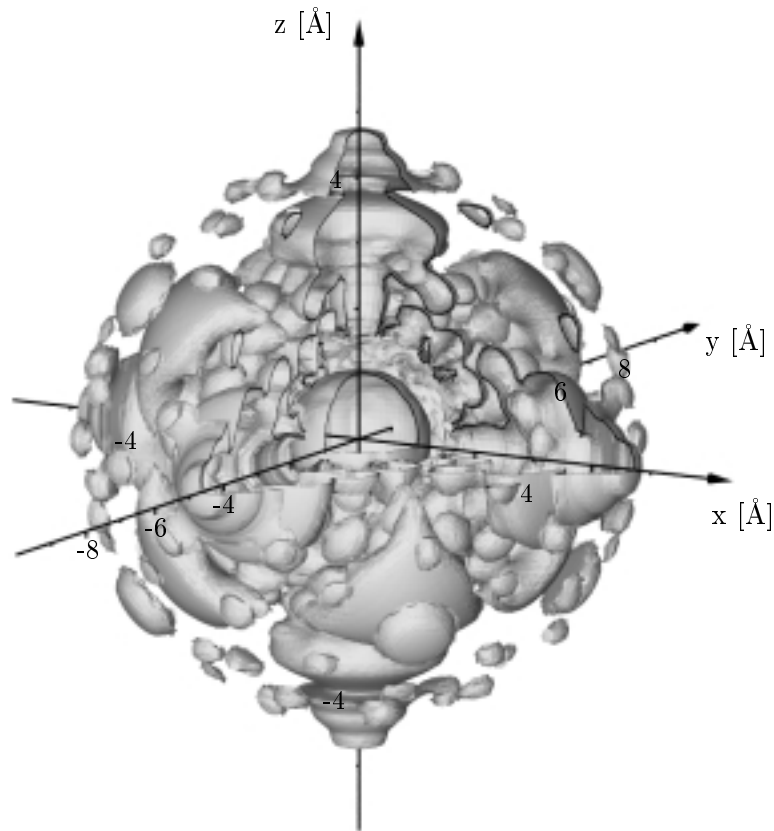


Abbildung 7.11: Isowahrscheinlichkeitsfläche bei  $t = 20$  fs. Die Kanäle haben sich weiter verbreitert und isolierte Gebiete geschaffen. Das Wellenpaket ist jetzt völlig an der ersten Koordinationsschale gestreut worden und ist dabei in einzelne kleinere Volumina zerfallen. Die innere Isowahrscheinlichkeitsfläche zeigt wieder Kugelsymmetrie. Man erkennt deutlich die Hauptrichtungen der Dissoziation ( $[100]$ ,  $[111]$  und äquivalente Richtungen).

ist von einer immer komplexeren Gestalt der Isowahrscheinlichkeitsfläche bestimmt. Bei einer höheren Wechselwirkungsstärke mit dem Phononenbad ist der Ablauf der Dynamik ähnlich, jedoch sind die sich bildenden Strukturen nicht so klein und nicht so zahlreich, wie in Abbildung (7.11) zu sehen.

Auch für das theoretisch wie numerisch anspruchsvolle Problem der Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten von HCl in Ar-Matrizen hat sich die im Rahmen der Dichtematrixtheorie abgeleitete Gleichung mit Erfolg anwenden lassen. Im Unterschied zu anderen Methoden kann bei der hier vorgestellten Theorie dem quantenmechanischen Charakter des relevanten Systems und der Umgebung voll Rechnung getragen werden.

Als ein hervorzuhebendes Ergebnis der Rechnungen ist die Tatsache anzusehen, daß die Dissoziation des H-Atoms aus dem Käfig der Ar-Atome durch die Wechselwirkung mit dem Phononenbad behindert wird.

# Kapitel 8

## Modellsystem zur theoretischen Untersuchung des Ramaneffektes an Molekülen in Umgebung

Trotz der Vereinfachungen, die die Vernachlässigung der nicht-resonanten Terme in Kapitel 4 brachte, bleibt die Berechnung des Streuquerschnitts nach Gleichung (4.25) eine numerisch anspruchsvolle Aufgabe, da es darum geht eine voll besetzte Dichtematrix über einen hinreichend langen Zeitraum und mit möglichst vielen Stützstellen zu propagieren. Das Integral in Gleichung (4.25) enthält neben der Integrationsvariablen  $\tau$  die Propagationszeit  $t$  als Parameter. Die dadurch auftretenden Propagationsoperatoren  $\mathcal{G}(t_0, \tau)$  und  $\mathcal{G}(\tau, t)$  lassen sich nicht zusammenfassen und somit müssen bei einer gewünschten Stützstellenzahl  $n$  des Integranden  $n(n-1)/2$  einzelne Propagationsschritte durchgeführt werden. Das bedeutet, daß der numerische Aufwand quadratisch mit der Stützstellenzahl steigt.

Als weitere Schwierigkeit ergibt sich der zu berücksichtigende Einfluß des elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung, die bisherigen Anwendungen der vorliegenden Arbeit hatten das elektrische Feld nur im linearen Regime berücksichtigt.

### 8.1 Beschreibung des Modellsystems

Wir wählen als Modellsystem ein Molekül, daß zwei elektronischen Niveaus besitzt, die jeweils einen harmonischen Schwingungshamiltonian haben.

Der Systemhamiltonoperator schreibt sich in der elektronischen Basis:

$$H = H_g |g\rangle\langle g| + H_e |e\rangle\langle e| , \quad (8.1)$$

wobei  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  den elektronischen Grundzustand bzw. angeregten Zustand be-



zeichnen. Die Schwingungsdynamik verlaufe harmonisch mit den Frequenzen  $\omega_g$  und  $\omega_e$ . Damit schreibt sich  $H$  in der Energiedarstellung:

$$H = \sum_{a=e,g} \sum_{a=0} E_a |a\rangle \langle a| + \hbar \omega_a \left( \nu_a + \frac{1}{2} \right) |\nu_a\rangle \langle \nu_a|. \quad (8.2)$$

Die Ankopplung des elektrischen Feldes erfolgt im Rahmen der Dipolnäherung

$$H_L = -\hat{\mu} E(t) \quad (8.3)$$

und sorgt für eine explizite Zeitabhängigkeit im Hamiltonoperator. Obwohl sich die Methode für eine beliebige Zeitabhängigkeit  $E(t)$  des elektrischen Feldes anwenden lässt, soll für einen ersten Test eine besonders einfache Form  $E(t) = E_0 \cos(\omega_L t)$  genügen.

Der Dipoloperator  $\hat{\mu}$  wird als unabhängig von der Systemkoordinate  $q$  angenommen, so daß für seine Matrixelemente in der Energiedarstellung die Franck–Condon–Faktoren (FCF) der beiden harmonischen Potentialflächen zur Anwendung kommen. Um triviale Ergebnisse auszuschließen, müssen die Potentialflächen gegeneinander verschoben sein.

$$\hat{\mu} = D |g\rangle \langle e| \sum_g \sum_e |\nu_g\rangle \langle \nu_e| FCF(\nu_g, \nu_e) + h.c. \quad (8.4)$$

mit

$$FCF(\nu_g, \nu_e) = \langle \nu_g | \nu_e \rangle. \quad (8.5)$$

$D$  bezeichnet hierbei das Dipolmoment des Moleküls. Gemeinsam mit der Amplitude  $E_0$  des elektrischen Feldes der Laserwelle bestimmt es die Rabifrequenz  $\omega_R$  des elektronischen Zwei–Niveau–Systems.

$$\omega_R = \frac{E_0 D}{\hbar} \quad (8.6)$$

Das Produkt  $E_0 D$  bestimmt die Stärke der Wechselwirkung mit dem Laserfeld und damit auch die Populationsdynamik auf der angeregten Potentialfläche. Allein  $D$  hingegen hat einen Einu auf die spontanen Prozesse der Photonenemission, die hier untersucht werden sollen.

Die aus Hamiltonoperator (8.2) resultierende Bewegungsgleichung wird ergänzt um einen Term, der die Schwingungs–Relaxationsdynamik beschreibt. Die Ankopplung an die dissipative Umgebung wird für die Schwingungsrelaxation durch einen phänomenologisch orientierten Ansatz dargestellt. Eine Berücksichtigung der Umgebungswechselwirkung durch eine Relaxationsmatrix ist selbstverständlich möglich, wird aber wegen der aufwendigeren Numerik auf spätere Anwendungen verschoben, für die auch konkrete mikroskopische Modelle für die System–Umgebungswechselwirkung existieren.

Es werden Übergangsraten zwischen den Diagonalelementen der Dichtematrix eingeführt, die das System in das thermodynamische Gleichgewicht bringen. Für die vibronischen und elektronischen Nichtdiagonalelemente wird jeweils ein konstantes dephasing angenommen. In Anlehnung an Blum [19] wählen wir die Übergangsrate  $w_{mn}$  von Niveau  $m$  zu Niveau  $n$  proportional zu  $\exp(-\beta(E_n - E_m))$

$$w_{mn} = C \exp(-\beta(E_n - E_m)) , \quad (8.7)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor  $C$  ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung mit der Umgebung darstellt. Die elektronischen Nichtdiagonalelemente werden mit einem konstanten Faktor  $\gamma_e$  gedämpft, die vibronischen mit  $\gamma_v$ . Die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator in der Energiedarstellung schreibt sich also:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_{a^+ b^-} = & -\frac{i}{\hbar} (E_a + \hbar\omega^+ - E_b - \hbar\omega^-) \hat{\rho}_{a^+ b^-} \\ & + (1 - \delta_{ab}) \gamma_e \hat{\rho}_{a^+ b^-} + \delta_{ab} [(1 - \delta^+ -) \gamma_v \hat{\rho}_{a^+ b^-} \\ & + C \delta^+ (-w^{-+1} \hat{\rho}_{a^- a^-} + w^{-+1} \hat{\rho}_{a^- +1a^- +1} - w^{-11} \hat{\rho}_{a^- a^-} + w^{-11} \hat{\rho}_{a^- 11a^- 11})] . \end{aligned} \quad (8.8)$$

Die Anwendung des Ausdrucks für die Streurrate (4.25) auf das beschriebene Modellsystem setzt neben der Definition und Charakterisierung der Modellparameter auch eine Bestimmung des Startzustandes der Propagation voraus. Bei der Ableitung der Gleichung (4.25) wurden keine Einschränkungen bezüglich  $\hat{\rho}(t_0)$  gemacht. Die Wahl des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes als Startzustand des Dichteoperators entspricht der Situation eines Kurzzeitexperimentes, bei der ein in einer Umgebung befindliches Molekül, bevor es durch das elektrische Feld gestört wird, in sein thermodynamisches Gleichgewicht relaxiert ist.

Für den Fall, daß das Molekül länger als alle anderen Zeitskalen des Problems mit dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung wechselwirkt, wählen wir als Startzustand der Propagation von  $\hat{\rho}$  den Gleichgewichtszustand, der sich einstellt, wenn man von einem beliebigen Startzustand aus unter Einfluß der Relaxationsdynamik und des elektrischen Feldes propagiert. Wir wollen uns im folgenden auf diesen Fall beschränken.

## 8.2 Die Temperaturabhängigkeit der Stokes- und anti-Stokesbanden

Der numerische Aufwand hängt von der Anzahl der berücksichtigten Schwingungsniveaus der elektronischen Zustände ebenfalls quadratisch ab, da in Gleichung (4.25) ein reduzierter statistischer Operator zu propagieren ist, und nicht eine Kohärenz wie z. B. bei der Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten. Deswegen versucht man, die Anzahl der Schwingungsniveaus klein zu halten. Die Abbildungen

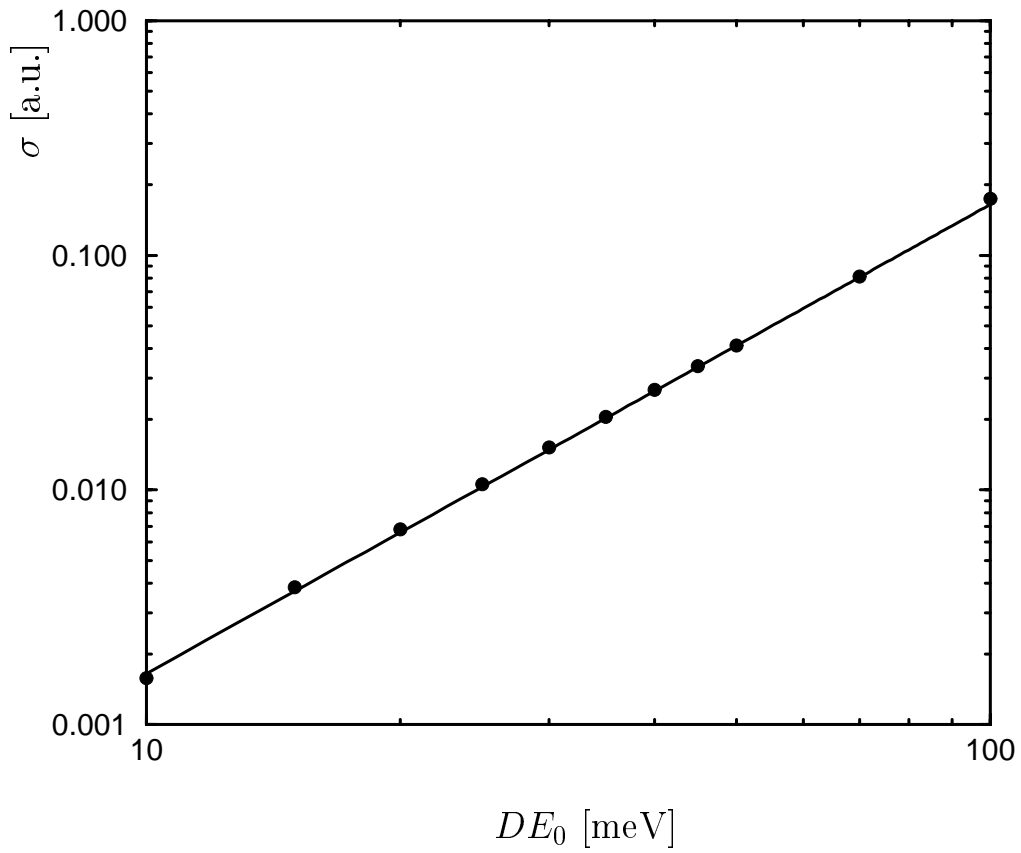


Abbildung 8.1: Abhängigkeit der Ramanintensität von der Feldstärke. In einer doppelt-logarithmischen Darstellung sollte sich eine Gerade mit dem Anstieg 2 ergeben. Für den Bereich  $DE_0 = 10 - 100$  meV ergibt sich das erwartete Resultat.

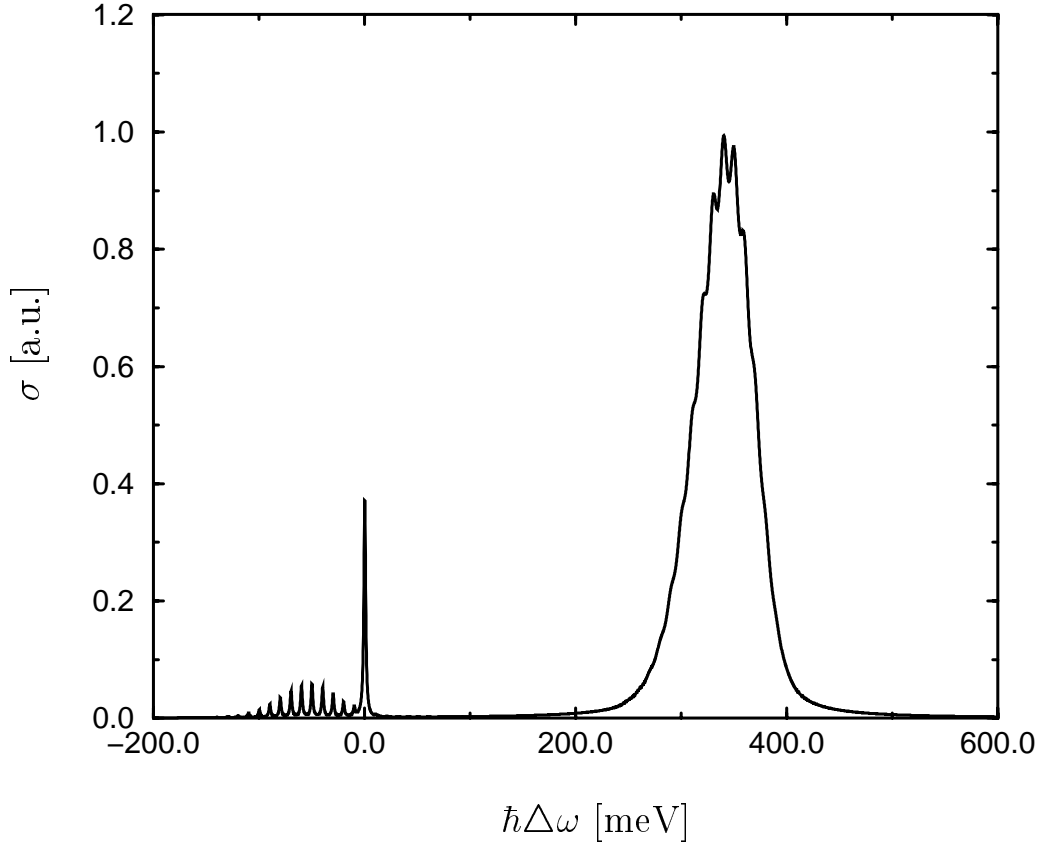


Abbildung 8.2: Das sich für eine Temperatur von 50 K ergebende Streuspektrum zeigt überwiegend Stokes-artige Beiträge im Ramanbereich. Die Streuintensität ist auf das Maximum der Fluoreszenzbande normiert.

(8.2) und (8.3) wurden für ein Modellsystem berechnet, daß 10 Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand und 1 Schwingungsniveau in angeregten elektronischen Zustand besitzt. Durch die Wahl nur eines angeregten Schwingungszustandes werden die Ramanspektren besonders übersichtlich.

Die Energie der Schwingungsanregungen ist 10 meV, die dephasing-Raten für die elektronischen  $\gamma_e$  und vibronischen  $\gamma_v$  Nichtdiagonalelemente sind jeweils 5 meV. Die Wechselwirkungsstärke mit der Umgebung  $C$  wird auf 5 meV gesetzt, die elektronischen Zustände besitzen einen energetischen Abstand von 4 eV. Das elektrische Feld der einfallenden Strahlung hat eine Energie von 3.6 eV, liegt also unterhalb der Anregungsenergie des elektronischen Systems. Der Startzustand der  $\hat{\varrho}(t_0)$  wurde erzeugt, in dem der thermodynamische Gleichgewichtszustand  $\hat{\varrho}_{eq}$  für eine Zeit von 500 ps unter Einfluß des elektrischen Feldes propagiert wurde. Anhand der Besetzung der einzelnen Schwingungsniveaus wurde überprüft, daß diese Zeit ausreichend

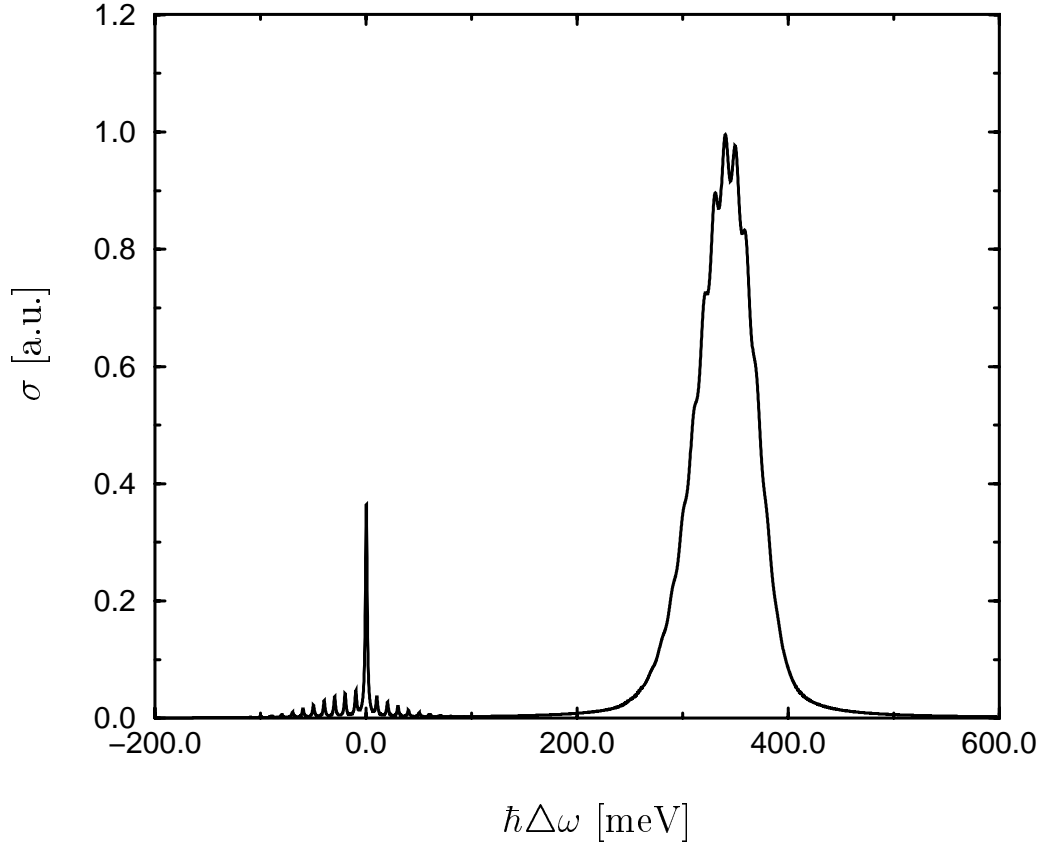


Abbildung 8.3: Bei einer Temperatur von 500 K haben sich die Stokes- und anti-Stokes-artigen Beiträge im Ramanbereich ausgeglichen. Die Streuintensität ist auf das Maximum der Fluoreszenzbande normiert.

für die Einstellung des Gleichgewichts mit dem elektrischen Feld ist.

In ersten Testrechnungen wurde die Abhängigkeit der Streuintensität von der Feldstärke  $E_0$  untersucht. Abbildung (8.1) stellt den Zusammenhang in einem doppelt-logarithmischen Diagramm dar. Es ließ sich feststellen, daß für den Bereich von  $DE_0 = 10 - 100$  meV die Abhängigkeit der Streuintensität von der Feldstärke wie erwartet quadratisch ist. Für die folgenden Rechnungen wurde  $DE_0$  auf 20 meV festgesetzt.

Für zwei verschiedene Temperaturen sind die Ergebnisse der Rechnung in den Abbildungen (8.2) und (8.3) dargestellt. In beiden Fällen erkennt man deutlich die um die Frequenz des treibenden Feldes angeordneten Stokes- und anti-Stokeslinien. Gleichzeitig ist die breite Fluoreszenzbande in beiden Abbildungen zu erkennen.

Unterschiede in den beiden Spektren zeigen sich bei der Verteilung der Oszilla-

torstärke auf die Stokes- und anti-Stokes-Linien im Ramanspektrum. Während bei 50 K fast die gesamte Raman-Streuung bei Energien unterhalb der eingestrahnten Frequenz abgegeben wird, gleicht sich die bei 500 K die Intensität beider Anteile aus. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen aus bekannten Ansätzen [37].

Bei einer Verschiebung der Anregungsenergie bleiben die Ramanlinien um die Anregungsenergie gruppiert und verschieben sich somit ebenfalls energetisch um den gleichen Betrag wie die Anregungsenergie. Die Fluoreszenzbande bleibt hingegen bei der Übergangsenergie der elektronischen Niveaus sichtbar und erfährt keine energetische Verschiebung. Auch dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen.

Es zeigt sich also, daß sich die Methode der Dichtematrixpropagation auch auf die Berechnung der Streuspektren von Molekülen in Umgebung anwenden läßt. Es ist zu erwarten, daß die Anwendung dieser, wenn auch numerisch aufwendigen, Methode auf konkrete Systeme interessante Ergebnisse liefert, da sowohl die Raman-Linien als auch die Fluoreszenzbande gleichermaßen aus einer Rechnung folgen.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellten Ergebnisse weisen die Methode der Dichtematrixpropagation als die Methode zur Berechnung stationärer optischer Funktionen von molekularen Systemen in der kondensierten Phase aus.

Auf die grundlegende Idee der Methode der Wellenpaketpropagation aufbauend [6, 7], konnte die Wechselwirkung des molekularen Systemes mit der Umgebung in die Theorie eingebaut werden. Zu diesem Zweck wurden die Methoden der Dichtematrixtheorie offener Systeme auf molekulare Systeme angewandt, die zusätzlich zu ihrer Kopplung mit der Umgebung mit dem elektrischen Feld des eingestrahnten Lichts wechselwirken. Die konsequent quantenmechanische Beschreibung der Umgebung läßt dabei die Einbeziehung von thermischen Fluktuationen und Nullpunktschwingungen zu.

Am Beispiel des linearen Absorptionskoeffizienten und des Raman-Streuquerschnitts konnte die Ableitung der dynamischen Formulierung stationärer optischer Funktionen für molekulare Systeme mit Umgebungswechselwirkung demonstriert werden.

Im Falle der linearen Absorption wurde dabei von der linearen-Antwort-Theorie ausgegangen und dadurch das elektrische Feld aus den Bewegungsgleichungen für den reduzierten statistische Operator entfernt. Es war möglich, einen allgemeinen Ausdruck für die Linienform einer einzelnen Absorptionslinie abzuleiten.

An Hand von drei Beispielen mit verschiedenen physikalischen Aspekten und unterschiedlicher numerischer Komplexität wurde die Leistungsfähigkeit der Methode der Dichtematrixpropagation zur Berechnung des linearen Absorptionskoeffizienten unter Beweis gestellt. Bei der IR-Absorption an der OH-Streckschwingung von Wasser wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Spektren auf natürliche Weise aus der vorgestellten Theorie folgt. Die untersuchten optischen Übergänge fanden dabei innerhalb einer bindenden Potentialfläche statt, Änderungen des elektronischen Zustands wurden nicht in das Modell einbezogen.

Bei der UV-Absorption von NO in Edelgasmatrizen wurden mehrere elektronische Zustände in das Modellsystem aufgenommen, wovon der  $C^2\Pi$ -Rydbergzustand und der  $B^2\Pi$ -Valenzzustand über eine Konfigurationswechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Die sich daraus ergebenden Interferenzstrukturen im Absorptionsspektrum konnten durch die Methode der Dichtematrixpropagation reproduziert werden. Insbesondere erlaubte die Resonanz der Übergänge vom Grundzustand zu  $C^2\Pi, \nu = 1$  und zu  $B^2\Pi, \nu = 15$  eine Anpassung an das experimentelle Ergebnis und eine Bestimmung der Wechselwirkungsstärke der Konfigurationswechselwirkung. Diese wurde als etwa doppelt so groß gefunden, wie aus Untersuchungen in der Gasphase bisher bekannt war. Dieses Resultat läßt eindeutig auf eine starke Änderung der Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion des NO als Reaktion auf den Einbau in eine Edelgasmatrix schließen.

Das mit der Photodissoziation von HCl in Ar-Matrizen verknüpfte Absorptionsspektrum wurde mittels einer gemischten Energie–Orts–Darstellung für die Dichtematrixtheorie auf das numerisch anspruchsvolle Problem der drei-dimensionalen Wellenpaketpropagation im Ortsraum zurückgeführt. Die Dynamik des Wellenpaketes wird dabei zunächst durch eine nicht-lokale Schrödingergleichung mit nicht-hermiteschen Zusatztermen beschrieben. Erst durch Anwendung der Ultra-Kurzzeit-Näherung für die Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade konnte die Theorie in eine numerisch auswertbare Form gebracht werden. Die dem Problem inhärente Symmetrie wurde durch die Anwendung einer Entwicklung nach symmetrie-angepaßten Kugelflächenfunktionen berücksichtigt. Dadurch ergab sich eine drastische Reduktion des numerischen Aufwandes. Zur Lösung des resultierenden Differentialgleichungssystems wurde die Split-Operator-Methode in Kombination mit einer Fast-Fourier-Methode zur Berechnung des Operators der kinetischen Energie im Impulsraum angewandt.

Gleichzeitig war es möglich, aus den zur der Berechnung des Spektrums propagierten Größen Rückschlüsse auf die Dissoziationsdynamik des H-Atoms nach einer impulsiven Anregung zu ziehen. Die offene Frage, ob die thermischen Fluktuationen der Umgebung die Dissoziation beeinflussen, konnte geklärt werden. Es zeigte sich, daß der durch die Wechselwirkung mit der Umgebung stattfindende Energieverlust des H-Atoms einen größeren Einfluß auf die Dissoziation hat als die Ausmittelung der repulsiven Potentiale der Ar-Atome durch die thermischen Fluktuationen. Die Dissoziation des H-Atoms aus dem Ar-Käfig wird durch die Umgebungswechselwirkung behindert.

Als weiteres Beispiel einer stationären optischen Funktion wurde der Raman-Streuquerschnitt behandelt. Das elektrische Feld des anregenden Lichts wurde klassisch aber ohne Beschränkung seiner Amplitude in die Theorie integriert. Die bei der Berücksichtigung von spontanen Prozessen erforderliche Wechselwirkung mit dem quantisierten Strahlungsfeld wurde im Rahmen einer Störungstheorie behandelt. Mit diesen Annahmen gelang es, im Rahmen der Dichtematrixtheorie eine dynamische



Formulierung des Raman–Streuquerschnitts abzuleiten. Es stellte sich heraus, daß sowohl die eigentliche Ramanstreuung als auch die Fluoreszenz auf der gemeinsamen Grundlage der vorgestellten Theorie zu beschreiben sind. Die abgeleitete Formulierung wurde erfolgreich auf ein theoretisches Modellsystem angewandt. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der der Stokes– und der anti–Stokes–Linien wird durch die Theorie gut reproduziert.

Das Ziel der Arbeit, die Methode der Wellenpaketpropagation auf molekulare System mit Umgebung zu verallgemeinern, wurde erreicht. An vier Beispielen wurde gezeigt, daß die Dichtematrixpropagation die Berechnung von Spektren von molekularen Systemen in der kondensierten Phase gestattet.

Selbstverständlich bleiben auch offene Fragen. Als nächste Schwerpunkte der Forschung zu stationären optischen Funktionen offener molekularer Systeme würde ich nennen:

- Die genauere Untersuchung des Einflusses der Spektraldichte der Umgebung auf die Spektren. In der vorliegenden Arbeit wurde vom Ansatz einer konstanten Spektraldichte ausgegangen. Ergebnisse aus den Untersuchungen an molekularen Systemen im Rahmen des Haken–Strobl–Reineker–Modells zeigen allerdings einen Einfluß der Form der Spektraldichte auf die Dynamik des molekularen Systems auf. Dieser Einfluß sollte sich auch in den durch Dichtematrixpropagation erhaltenen Spektren äußern.
- Die Berücksichtigung einer endlichen Korrelationszeit der Umgebungsfreiheitsgrade. Insbesondere bei der Photodissoziation von HCl in Ar–Matrizen war die Ultra–Kurzzeitnäherung nur schlecht zu rechtfertigen. Hinzu kommt, daß sich eine endliche Korrelationszeit der Umgebungsfreiheitsgrade theoretisch recht einfach in die Theorie integrieren läßt. Die Probleme tauchen eher bei der numerischen Umsetzung der Theorie auf.
- Die Erweiterung der Störungstheorie bezüglich der System–Umgebungswechselwirkung zu höheren Ordnungen. So zum Beispiel ist nicht klar, ob die in Kapitel 3 abgeleitete Linienform ein Artefakt der abgebrochenen Störungsentwicklung ist.
- Die dynamische Formulierung des Raman–Streuquerschnitts muß auf ein reales System angewandt werden.

# Anhang A

## Rotating Wave Approximation

Ausgangspunkt für die Ableitung der Rotating Wave Approximation ist die Darstellung des reduzierten statistischen Operators in der elektronischen Basis. Im folgenden werden genau zwei elektronische Zustände, der Grundzustand  $|g\rangle$  und der angeregte Zustand  $|e\rangle$ , berücksichtigt. Die Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix schreibt sich dann:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle a | \hat{\rho}(t) | b \rangle = & \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_c \langle a | \hat{H}(t) | c \rangle \langle c | \hat{\rho}(t) | b \rangle - \langle a | \hat{\rho}(t) | c \rangle \langle c | \hat{H}(t) | b \rangle + \langle a | \tilde{R} \hat{\rho}(t) | b \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Der Systemhamiltonoperator erhält seine explizite Zeitabhängigkeit durch die Wechselwirkung von System mit dem Strahlungsfeld des Lasers. In Dipolnäherung schreibt sich:

$$H_L = -\hat{\mu}E(t) ; E(t) = E^+(t) \exp(i\omega_L t) + c.c. \quad (\text{A.2})$$

wobei das elektrische Feld der Laserwelle  $E(t)$  sich als Produkt eines schwach veränderlichen Vorfaktors  $E^+(t)$  mit einer harmonisch oszillierenden Funktion darstellt. Der reine Systemhamiltonoperator  $\hat{H}_S$  koppelt die beiden elektronischen Zustände nicht. Der Dipoloperator  $\hat{\mu}$  hat nur Matrixelemente mit verschiedenen elektronischen Zuständen.

$$\hat{H}_S = \hat{H}_{gg}|g\rangle\langle g| + \hat{H}_{ee}|e\rangle\langle e| \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g| + \hat{\mu}_{eg}|g\rangle\langle e| \quad (\text{A.4})$$

Der Relaxationssuperoperator  $\tilde{R}$  koppelt ebenfalls keine verschiedenen elektronischen Zustände, die Relation

$$\langle a | \tilde{R} | b \rangle = \tilde{R}_{ab} \hat{\rho}_{ab} \quad (\text{A.5})$$

ist deswegen gerechtfertigt.

Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich aus Gleichung (A.1) vier gekoppelte Bewegungsgleichungen für die einzelnen Komponenten von  $\hat{\varrho}$ .

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{eg}(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ee}\hat{\varrho}_{eg} - \hat{\varrho}_{eg}\hat{H}_{gg}^J + \tilde{R}_{eg}\hat{\varrho}_{eg} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{eg}\hat{\varrho}_{gg} - \hat{\varrho}_{ee}\hat{\mu}_{eg}) \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{gg}(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{gg}\hat{\varrho}_{gg} - \hat{\varrho}_{gg}\hat{H}_{gg}^J + \tilde{R}_{gg}\hat{\varrho}_{gg} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{ge}\hat{\varrho}_{eg} - \hat{\varrho}_{ge}\hat{\mu}_{eg}) \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{ge}(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{gg}\hat{\varrho}_{ge} - \hat{\varrho}_{ge}\hat{H}_{ee}^J + \tilde{R}_{ge}\hat{\varrho}_{ge} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{ge}\hat{\varrho}_{ee} - \hat{\varrho}_{gg}\hat{\mu}_{ge}) \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{ee}(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ee}\hat{\varrho}_{ee} - \hat{\varrho}_{ee}\hat{H}_{ee}^J + \tilde{R}_{ee}\hat{\varrho}_{ee} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{eg}\hat{\varrho}_{ge} - \hat{\varrho}_{eg}\hat{\mu}_{ge}) \quad (\text{A.9})$$

Der Hamiltonoperator des angeregten Zustandes  $\hat{H}_e e$  hat ein um etwa  $\hbar\omega$  zu höheren Energien verschobenes Energiespektrum. Deswegen erscheint die Einführung eines energetisch verschobenen Hamiltonoperators  $\hat{H}_{ee}^0 = \hat{H}_e e - \hbar\omega_L$  zweckmäßig. Dieser hat ein Schwingungsspektrum vergleichbar mit dem des elektronischen Grundzustandes. Es folgt:

$$\frac{d}{dt}\varrho_{eg}(t) = -\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_{ee}^0 + \hbar\omega_L)\varrho_{eg} - \varrho_{eg}\hat{H}_{gg}^J + \tilde{R}_{eg}\varrho_{eg} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{eg}\varrho_{gg} - \varrho_{ee}\hat{\mu}_{eg}) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d}{dt}\varrho_{gg}(t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{gg}\varrho_{gg} - \varrho_{gg}\hat{H}_{gg}^J + \tilde{R}_{gg}\varrho_{gg} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{ge}\varrho_{eg} - \varrho_{ge}\hat{\mu}_{eg}) \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d}{dt}\varrho_{ge}(t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{gg}\varrho_{ge} - \varrho_{ge}(\hat{H}_{ee}^0 + \hbar\omega_L) + \tilde{R}_{ge}\varrho_{ge} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{ge}\varrho_{ee} - \varrho_{gg}\hat{\mu}_{ge}) \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d}{dt}\varrho_{ee}(t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{ee}^0\varrho_{ee} - \varrho_{ee}\hat{H}_{ee}^J + \tilde{R}_{ee}\varrho_{ee} + \frac{i}{\hbar}E(t)(\hat{\mu}_{eg}\varrho_{ge} - \varrho_{eg}\hat{\mu}_{ge}) \quad (\text{A.13})$$

Nun ist es im Rahmen der rotating wave approximation (RWA) üblich, eine Substitution bei den Nichtdiagonalelementen von  $\hat{\varrho}$  durchzuführen.

$$\hat{\varrho}_{eg}(t) = \hat{\varrho}_{eg}^0(t) \exp(-i\omega_L t); \hat{\varrho}_{ge}(t) = \hat{\varrho}_{ge}^0(t) \exp(i\omega_L t) \quad (\text{A.14})$$

Die Diagonalelemente von  $\hat{\varrho}$  sind von der Substitution nicht betroffen. Für die Ableitung folgt:

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{eg}(t) = -i\omega_L\hat{\varrho}_{eg}(t) + \exp(-i\omega_L t)\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{eg}^0(t) \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{ge}(t) = i\omega_L\hat{\varrho}_{ge}(t) + \exp(i\omega_L t)\frac{d}{dt}\hat{\varrho}_{ge}^0(t) \quad (\text{A.16})$$

Dadurch ist es möglich, den schnell oszillierenden Anteil, der sich aus den gerade abgespaltenen Termen  $\pm i\omega_L$  ergibt, aus dem Differentialgleichungssystem zu entfernen. In den Gleichungen 1 und 3 des Differentialgleichungssystems verbleibt ein Faktor  $\exp(\pm i\omega_L t)$  bei den Termen mit  $\hat{\varrho}_{eg}^0(t)$  bzw.  $\hat{\varrho}_{ge}^0(t)$ .

In den Gleichungen 2 und 4 des Differentialgleichungssystems tauchen die  $\hat{\varrho}^0$  auch in Verbindung mit dem elektrischen Feld der Laserwelle auf.

Durch Umformen ist es möglich, alle Faktoren der Form  $\exp(\pm i\omega_L t)$  direkt als Faktor neben das elektrische Feld  $E(t)$  zu stellen. Mit Gleichung (A.2) folgt:

$$\begin{aligned} E(t) \exp(-i\omega_L t) &= E^+(t) + E^\Gamma(t) \exp(-2i\omega_L t) \\ E(t) \exp(i\omega_L t) &= E^+(t) \exp(2i\omega_L t) + E^\Gamma(t). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Verglichen mit  $\exp(\pm 2i\omega_L t)$  sind alle anderen Terme in Gleichung (A.17) zeitlich schwach veränderlich. Die RWA besteht in der Vernachlässigung dieser schnell oszillierenden Terme und führt schließlich auf:

$$\frac{d}{dt} \rho_{eg}^0(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ee}^0 \rho_{eg}^0 - \rho_{eg}^0 \hat{H}_{gg}^J + \tilde{R}_{eg} \rho_{eg}^0 + \frac{i}{\hbar} E^\Gamma(t) (\hat{\sigma}_{eg} \rho_{gg}^0 - \rho_{ee}^0 \hat{\sigma}_{eg}) \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{gg}^0(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{gg} \rho_{gg}^0 - \rho_{gg}^0 \hat{H}_{gg}^J + \tilde{R}_{gg} \rho_{gg}^0 + \frac{i}{\hbar} E^+(t) \hat{\sigma}_{ge} \rho_{eg}^0 - E^\Gamma(t) \rho_{ge}^0 \hat{\sigma}_{eg}^J \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{ge}^0(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{gg} \rho_{ge}^0 - \rho_{ge}^0 \hat{H}_{ee}^J + \tilde{R}_{ge} \rho_{ge}^0 + \frac{i}{\hbar} E^+(t) (\hat{\sigma}_{ge} \rho_{ee}^0 - \rho_{gg}^0 \hat{\sigma}_{ge}) \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{ee}^0(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ee}^0 \rho_{ee}^0 - \rho_{ee}^0 \hat{H}_{ee}^J + \tilde{R}_{ee} \rho_{ee}^0 + \frac{i}{\hbar} E^\Gamma(t) \hat{\sigma}_{eg} \rho_{ge}^0 - E^+(t) \rho_{eg}^0 \hat{\sigma}_{ge}^J \quad (\text{A.21})$$

Die Amplituden  $E^\Sigma(t)$  seien in folgenden als konstant und reell vorausgesetzt;  $E^+(t) = E^\Gamma(t) = E_0$ . Die einzigen Parameter, die den Einfluß der Laserwelle auf das untersuchte System charakterisieren sind damit die Schwingungsfrequenz  $\omega_L$  und die Amplitude  $E_0$ .

Sei  $\hat{\rho}^{\text{RWA}}(t)$  eine reduzierte Dichtematrix, die unter Anwendung der RWA vom Startzustand  $\hat{\rho}(t_0)$  propagiert worden ist. Die Rücktransformation der Gleichung (A.14) läßt sich in Form einer Operatorengleichung schreiben:

$$\hat{\rho}(t) = M(t - t_0) \hat{\rho}^{\text{RWA}}(t) M^+(t - t_0) \quad (\text{A.22})$$

In der elektronischen Basis schreibt sich der Transformationsoperator  $M$ :

$$M(t - t_0) = \exp\left[-\frac{i}{2}\omega_L(t - t_0) |g\rangle\langle g|\right] + \exp\left[-\frac{i}{2}\omega_L(t - t_0) |e\rangle\langle e|\right] \quad (\text{A.23})$$

Wegen der Hermitezität des Dipoloperators gilt:

$$M^+ \mu = \mu M \quad (\text{A.24})$$

## Anhang B

# Die numerische Berechnung der symmetriangepaßten Kugelflächenfunktionen der Gruppe $O_h$

Die folgenden Ausführungen zur numerischen Berechnung symmetriangepaßter Kugelflächenfunktionen werden am Beispiel der Gruppe  $O_h$  durchgeführt, sind jedoch auf alle Punktgruppen übertragbar.

### B.1 Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen

Im folgenden sind die wichtigen Formeln wiedergegeben, die zur Berechnung der symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen notwendig sind und numerisch implementiert worden sind.

Die Kugelflächenfunktionen  $Y_{l;m}$  sind Eigenfunktionen des Laplaceoperators auf der Kugelsphäre.

$$-\Delta_S Y_{l;m} = l(l+1)Y_{l;m} \quad (\text{B.1})$$

Zu jedem  $l$  existieren  $2l+1$  linear unabhängige Eigenfunktionen. Diese sind üblicherweise als Produkt verallgemeinerter Legendrepolynome in  $\theta$  und Cosinus- und Sinusfunktionen in  $\phi$  definiert.

$$Y_{l;m} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi} \quad (\text{B.2})$$

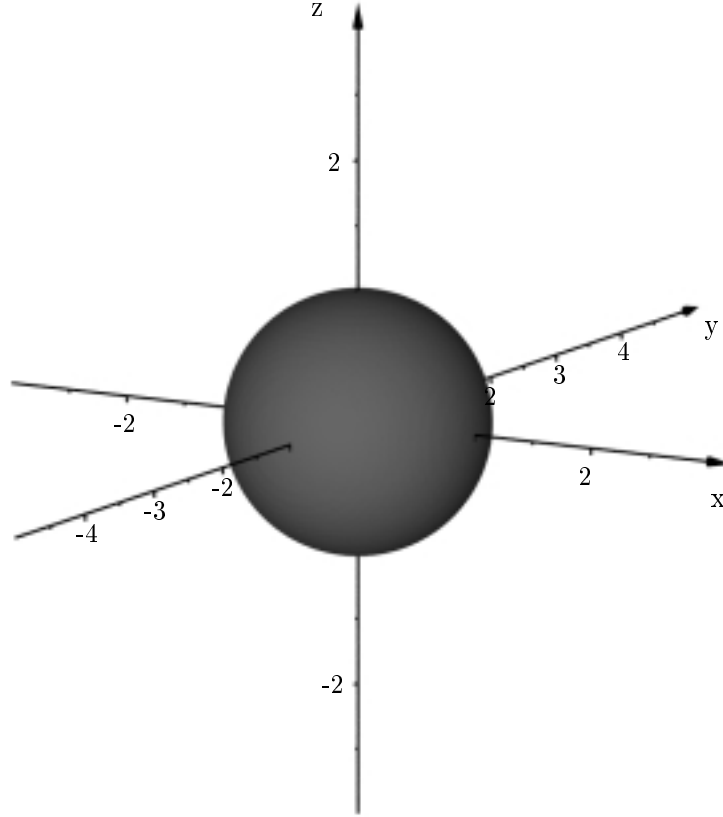


Abbildung B.1: Die erste SASH gehört zu  $L = 0$  und entspricht der Kugelflächenfunktion  $Y_{0;0}$

Die durch die Kugelkoordinaten getroffene Auszeichnung der  $z$ -Achse wird durch Gleichung (B.2) auf die  $Y_{l;m}$  übertragen. Die Anwendung einer Raumdrehung  $\mathcal{R}$  auf Gleichung (B.1) führt wegen der Rotationsinvarianz des Laplaceoperators  $\Delta_{2D}$  auf eine neue Eigenfunktion  $\mathcal{R}Y_{l;m}$  zum gleichen Eigenwert. Diese Funktion muß eine Linearkombination der  $Y_{l;n}$  ( $n = -l, \dots, l$ ) sein:

$$\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)Y_{l;m} = \sum_{n=-l;l} Y_{l;n} \mathcal{D}_{n;m}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{B.3})$$

Die Raumdrehung wird wie üblich durch ihre drei Eulerwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  charakterisiert. Für die Transformationsmatrix  $\mathcal{D}_{n;m}$  gilt nach [64]:

$$\mathcal{D}_{n;m}(\alpha, \beta, \gamma) = C_{n;m} e^{\Gamma_{n,l}^{\text{infl}}} d^l(\beta)_{n;m} e^{\Gamma_{n,l}^{\text{imff}}} \quad (\text{B.4})$$

mit

$$C_{n;m} = (i^{j_{nl}+n})(i^{\Gamma_{nl}\Gamma_m}) \quad (\text{B.5})$$

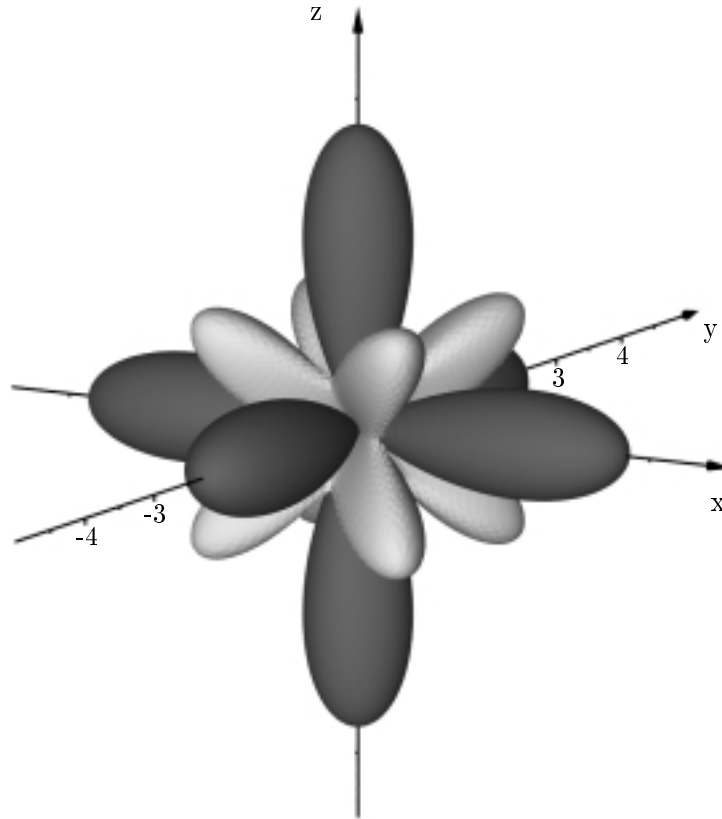


Abbildung B.2: Die zweite SASH gehört zu  $L = 4$ . Zu  $L = 2$  existiert keine Linearkombination der Kugelflächenfunktionen, die sich wie die Darstellung  $A_{1g}$  transformiert.

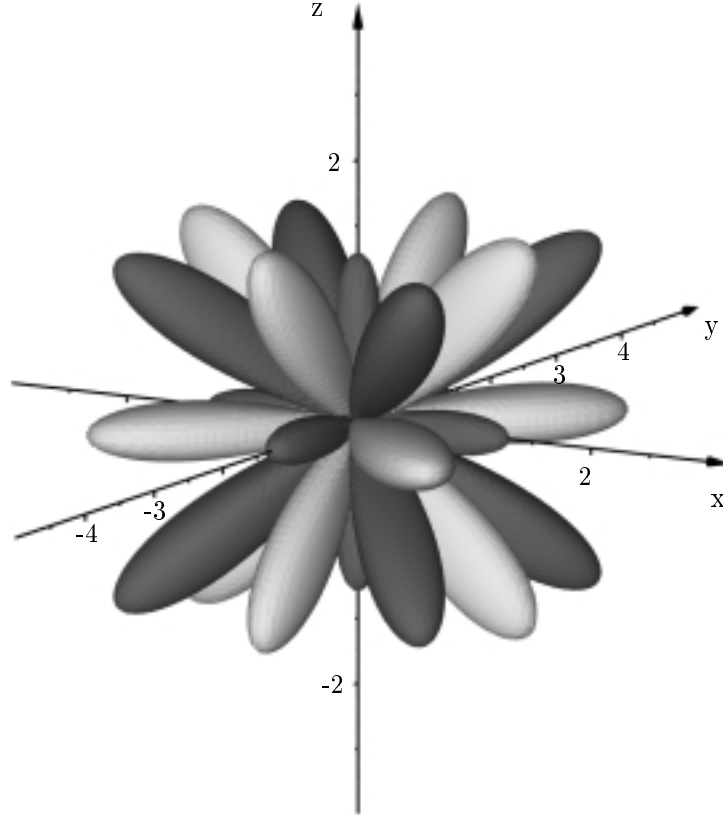


Abbildung B.3: Zu  $L = 6$  gehört die dritte SASH.

und

$$d^l(\beta)_{n;m} = \sum_{k=\text{Max}(0, m-l)}^{\text{Min}(l, n+m)} \frac{(-1)^{k+l-m} \frac{(l+n)! (l+m)! (l-n)! (l-m)!}{(l-n-k)! (l+m-k)! k! (k-m+n)!}}{\cos^{2l+m-l}(\frac{1}{2}\beta) \sin^{2k+n-l}(\frac{1}{2}\beta)} \times \quad (\text{B.6})$$

Mit Hilfe der Rekursionsformel

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(l+n)(l-n+1)} d^l(\beta)_{n;l;m} \\ &= (m-n) \cot(\frac{1}{2}\beta) d^l(\beta)_{n;m} - \frac{1}{(l+m)(l-m+1)} d^l(\beta)_{n;m;l} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

und den Startwerten

$$d^l(\beta)_{l;m} = (-1)^{l-m} \frac{(2l)!}{(l+m)! (l-m)!} \cos^{l+m}(\frac{1}{2}\beta) \sin^{l-m}(\frac{1}{2}\beta) \quad (\text{B.8})$$



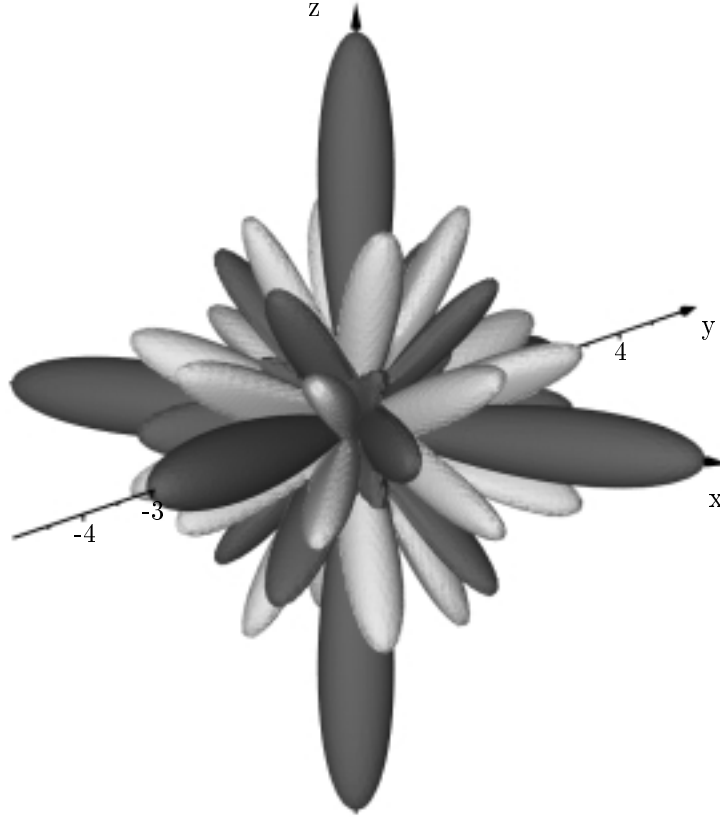


Abbildung B.4: Die vierte SASH gehört zu  $L = 8$ .

lassen sich die  $d^l(\beta)_{n,m}$  besonders einfach berechnen. Wegen der auftretenden Fakultäten sind Rundungsfehler bei großen Zahlen nur schwer zu vermeiden. Es war möglich, die Rekursion bis  $l = 48$  zu benutzen.

## B.2 Die Erzeugung der symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen

Offensichtlich bilden die Matrizen  $\mathcal{D}_{n,m}(\alpha, \beta, \gamma)$  eine Darstellung einer Gruppe, wenn  $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$  über alle Gruppenoperationen läuft. Die Erzeugung der symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen bedeutet nun nichts anderes, als  $\mathcal{D}$  in ihre irreduziblen Anteile zu zerlegen. Die sich dabei ergebenen Linearkombinationen der  $Y_{l,m}$  werden symmetrie-adaptierte Kugelflächenfunktionen genannt.

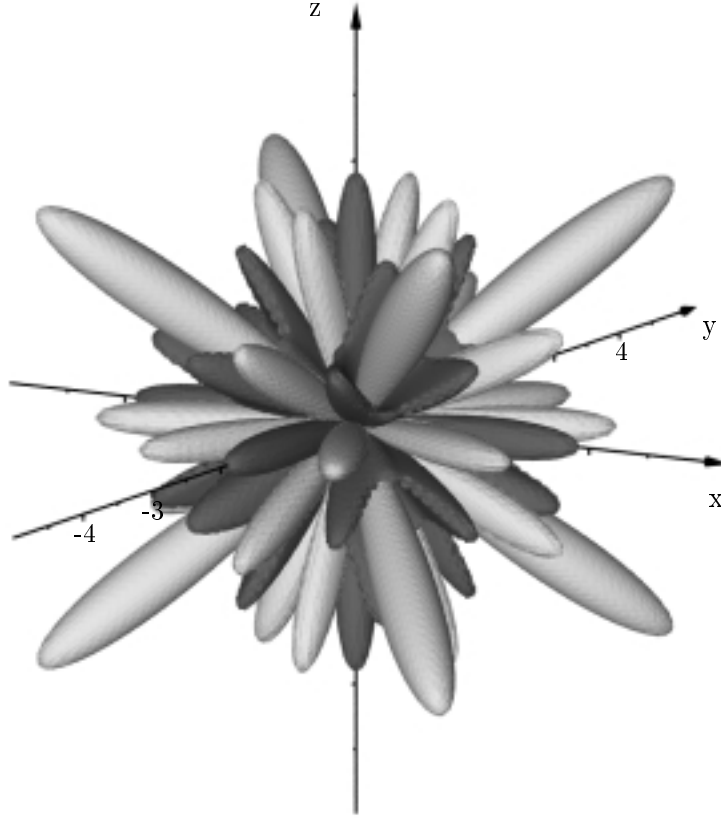


Abbildung B.5: Die fünfte SASH  $L = 10$ .

Das Zerlegen einer Darstellung in irreduzibele Anteile, gehört zu den Standardtechniken der Gruppentheorie. Allerdings wird zur Berechnung der symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen auch die zugehörige unitäre Transformation benötigt, die  $\mathcal{D}$  in Blockdiagonalform überführt.

Sei  $D^{\text{fl}}$  eine  $d$ -dimensionale irreduzibele Darstellung der Gruppe  $\mathcal{G}$ . Die Anzahl der Elemente von  $\mathcal{G}$  sei  $g$ . Basisfunktionen  $f_1^{\text{fl}}, f_2^{\text{fl}}, \dots, f_d^{\text{fl}}$  dieser Darstellung erfüllen dann die Gleichung

$$\mathcal{R} f_s^{\text{fl}} = \sum_{t=1}^d f_t^{\text{fl}} D^{\text{fl}}(\mathcal{R})_{t;s} \quad (\text{B.9})$$

Für den durch

$$W_{t;s}^{\text{fl}} = \frac{d}{g} \sum_{\mathcal{R} \in \mathcal{G}} D^{\text{fl}}(\mathcal{R})_{t;s}^{\Lambda} \mathcal{R} \quad (\text{B.10})$$

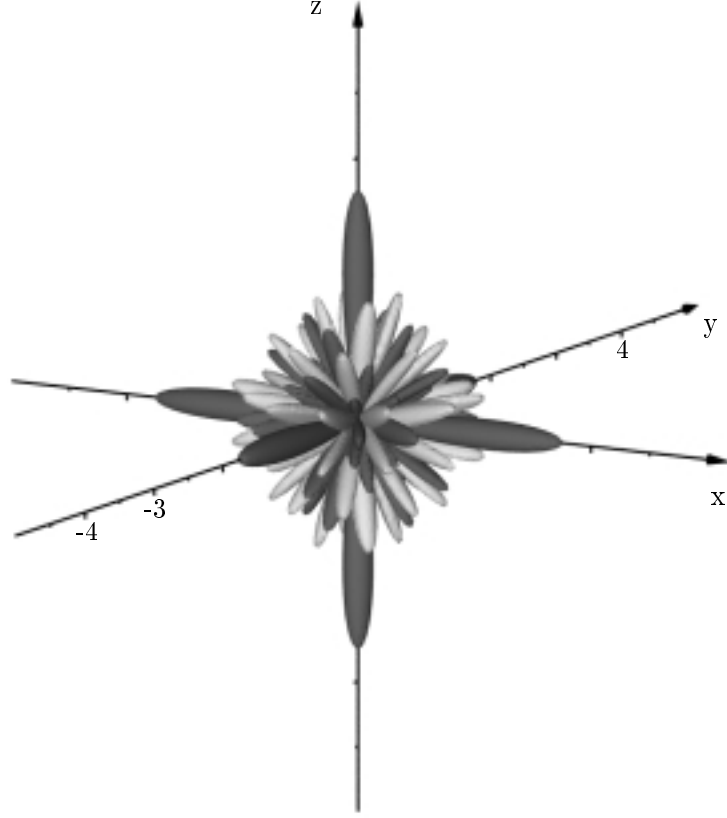


Abbildung B.6: Die sechste SASH ist die erste der beiden symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen, die zu  $L = 12$  gehören.

definierten Operators  $W$  läßt sich mit elementaren Umformungen zeigen: [64]

Wenn die Anwendung des Operators  $W_{ss}^{\text{fl}}$  auf eine beliebige Funktion  $\phi$  nicht verschwindet, dann bilden die Funktionen  $W_{ts}^{\text{fl}}\phi, t = 1, \dots, d$  eine Basis der Darstellung  $D^{\text{fl}}$ .

Die Funktion  $\phi$  wird dann auch erzeugende Funktion der symmetrie-adaptierten Funktionen genannt.

Wählt man eine Kugelflächenfunktion als erzeugende Funktion, so ergibt sich aus den Gleichungen (B.10) und (B.3):

$$W_{ts}^{\text{fl}} Y_{l;m} = \frac{d}{g} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} D^{\text{fl}}(\mathcal{R})_{t;s}^{\Lambda} \sum_{n=1}^X C_{n;m} e^{\Gamma_{\text{infl}}} d^l(\beta)_{n;m} e^{\Gamma_{\text{imff}}} Y_{l;n} \quad (\text{B.11})$$

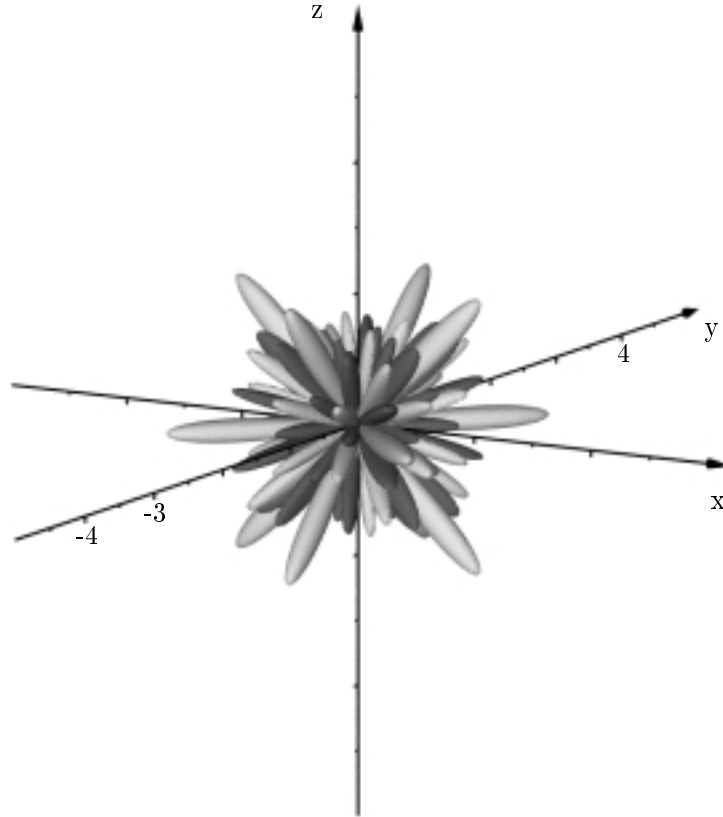


Abbildung B.7: Die siebte SASH gehört wie die sechste SASH zu  $L = 12$ .

Auf diese Weise wurden alle die in der vorliegenden Arbeit benötigten symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen berechnet. Die dazu erforderlichen Darstellungsmatrizen  $D^{\mathfrak{f}}$  für jedes Gruppenelement wurden mit Hilfe eines Mathematica-Programms in Anlehnung an [66] erzeugt.

Die Anwendbarkeit der Methode ist durch die Rundungsfehler bei der Rekursionsformel (B.7) begrenzt. Bis zu  $l = 48$  war eine Berechnung der symmetrie-adaptierten Kugelflächenfunktionen der irreduzibelen Darstellung  $A_{1g}$  möglich. Die ersten sind in den Abbildungen (B.1) bis (B.7) dargestellt. Da die Funktionen auch negative Werte annehmen können, war es erforderlich den Betrag darzustellen. Die negativen Anteile wurden heller eingefärbt als die positiven.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Manz and A. W. Castleman, Jr., (eds.), Femtosecond Chemistry: The Berlin Conference, J. Phys. Chem. **97**, Nr. 48 (1993)
- [2] A. Zewail and M. Chergui (eds.), Femtochemistry – Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems, Proceedings of the Lausanne Conference, M. Chergui, ed., (World Scientific, Singapore, 1996).
- [3] L. R. Khundkar and A. H. Zewail, Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, 15 (1990).
- [4] J. Manz and L. Wöste (eds.), Femtosecond Chemistry, (Verlag Chemie, Weinheim, 1994).
- [5] S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, (Oxford University Press, New York, 1995).
- [6] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **62**, 1544 (1975).
- [7] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **68**, 3891 (1978).
- [8] K. Haug and H. Metiu, J. Chem. Phys. **97**, 4781 (1992).
- [9] N. P. Blake and H. Metiu, J. Chem. Phys. **101**, 223 (1994).
- [10] A. García-Vela, R. B. Gerber, and D. G. Imre, J. Chem. Phys. **97**, 7242 (1992).
- [11] A. García-Vela, and R. B. Gerber, J. Chem. Phys. **98**, 427 (1993).
- [12] E. Fredj, R. B. Gerber and M. A. Ratner (1995).
- [13] V. Kraus and P. Reineker, Phys. Rev. A, **43**, 4182 (1991).
- [14] Y. Tanimura and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. **58**, 101 (1989).
- [15] Y. Tanimura and P. G. Wolynes, Phys. Rev. A **43**, 4131 (1991).
- [16] R. P. Feynman, and F. L. Vernon, Jr., Ann. Phys. (N.Y.) **24**, 118 (1963).
- [17] Th. Renger and V. May, Phys. Rev. Lett. **78**, 3406 (1997).

- [18] D. H. Schirrmeister and V. May, Chem. Phys. **220**, 1 (1997).
- [19] K. Blum, Density Matrix Theory and Applications, (Plenum Press, New York, 1981).
- [20] R. Zwanzig, Lect. Theoret. Phys. **3**, 106 (1961); Physica **30**, 1109 (1964)
- [21] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsum, Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics, (Springer Verlag, Berlin, 1983).
- [22] U. Weiss, Quantum Dissipative Dynamics, (World Scientific, Singapore, 1992).
- [23] K. Lindenberg, and B. J. West, The Nonequilibrium Statistical Dynamics of Open and Closed Systems, (VCH, New York, 1990).
- [24] S. H. Lin, R. Alden, R. Islampour, H. Ma, and A. A. Villaeys, Density Matrix Method and Femtosecond Processes, (World Scientific, Singapore, 1991).
- [25] K. E. Süssse and D. G. Welsch, Relaxation Processes in Atomic Systems, (Teubner Verlag, Leipzig, 1984).
- [26] G. Lindblad, Comm. math. Phys. **48**, 119 (1976).
- [27] V. May, O. Kühn, and M. Schreiber, J. Phys. Chem. **97**, 12591 (1993).
- [28] O. Kühn, V. May, and M. Schreiber, J. Chem. Phys. **101**, (1994).
- [29] A. G. Redfield, IBM J. Res. Dev. **1**, 19 (1957).
- [30] A. G. Redfield, Advan. Magn. Reson. **1**, 1 (1965).
- [31] G. D. Mahan, Many particle physics (Plenum Press, New York, 1981).
- [32] J. A. Boatz, M. E. Fajardo, J. Chem. Phys. **101**, 3472 (1994).
- [33] F. Neugebauer, D. Malzahn, and V. May, Chem. Phys. **201**, 151 (1995).
- [34] L. D. Landau, E. M. Lifschitz; P. Ziesche (Hrsg.), Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 4, (Akademie Verlag Berlin, 1979).
- [35] F. Bechstedt, Dissertation, Berlin 1976.
- [36] A. Lösche (Hrsg.), Grimsehl Lehrbuch der Physik, 17. Aufl., Teubner Leipzig 1988, p. 307.
- [37] D. L. Mills, Nonlinear optics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991).
- [38] L. Allen and J. H. Eberly, Optical resonance and two-level atoms, (Dover Publications, New York, 1978).

- [39] R. Bonifacio (ed.), Dissipative systems in quantum optics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1982).
- [40] H. Carmichael, An open systems approach to quantum optics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993).
- [41] W. Jakubetz, B. Just, J. Manz und H.-J. Schreier, J. Phys. Chem. **94**, 2294 (1990).
- [42] A. Messiah, Quantum Mechanics Vol. II, Elsevier, Amsterdam, (1961).
- [43] V. May, D. Suisky, M. Chergui and N. Schwentner, Chem. Phys. Lett. **200**, 325 (1992).
- [44] M. Chergui, N. Schwentner, Phys. Rev. Lett. **66**, 2499 (1991).
- [45] M. Chergui, R. Reiniger, E. Morikawa and A. Tramer, Chem. Phys. Lett. **216**, 34 (1993).
- [46] M. Chergui, These, Paris 1986.
- [47] U. Fano, Nuovo Cimento **1**, 156 (1935); Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [48] C. Reber, J. I. Zink, J. Chem. Phys. **96**, 2681 (1992).
- [49] R. Gallusser, K. Dressler, J. Chem. Phys. **76**, 4311 (1982).
- [50] M. Chergui, N. Schwentner, and V. Chandrasekharan, J. Chem. Phys. **89**, 1277 (1988).
- [51] M. Chergui, R. Schrieffer and N. Schwentner, J. Chem. Phys. **89**, 7083 (1988).
- [52] M. Chergui, and N. Schwentner, J. Chem. Phys. **97**, 2881 (1992).
- [53] I. H. Gersonde, S. Hennig, and H. Gabriel, J. Chem. Phys. **101**, 6648 (1994).
- [54] J. M. Hutson, J. Chem. Phys., **81**, 4237 (1992).
- [55] S. C. Givertz, G. Balint-Kurti, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **82**, 1231 (1986).
- [56] T. Schröder, R. Schinke, and Z. Bacić, Chem. Phys. Lett. **235**, 316 (1995).
- [57] T. Schröder, R. Schinke, S. Liu, Z. Bacić, and M. Moskovitz, J. Chem. Phys. **103**, 9228 (1995).
- [58] P. Jungwirth, and R. B. Gerber, J. Chem. Phys. **104**, 5803 (1996).
- [59] P. Jungwirth, E. Fredj, and R. B. Gerber, J. Chem. Phys. **104**, 9332 (1996).

- [60] J. Manz, P. Saalfrank, and B. Schmidt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, (1997).
- [61] K. Molmer, Y. Castin, and J. Dalibar, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 524 (1993).
- [62] K. Gödderz, Dissertation, Berlin 1994.
- [63] F. Neugebauer, V. May, and M. Chergui, in Femtochemistry – Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems, Proceedings of the Lausanne Conference, M. Chergui, ed., (World Scientific, Singapore, 1996) p. 309.
- [64] C. J. Bradley and A. P. Cracknell The mathematical theory of symmetry in solids, (Claredon Press, Oxford, 1972).
- [65] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, J. Comp. Phys. **47**, 412 (1982).
- [66] K. Shirai, J. Phys. Soc. Jap. **61**, 2733 (1992).



---

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle steht dabei mein Betreuer Herr Dr. habil. V. May, dem ich für seine Anregungen und Diskussionen danke, mit denen er die Arbeit entscheidend geprägt hat. Von ihm und von Herrn Dr. Dr. D. Suisky habe ich inhaltlich und methodisch viel gelernt.

Weiterhin gilt mein Dank auch Herrn Prof. R. Zimmermann von der Max-Planck-Arbeitsgruppe "Halbleitertheorie" an der Humboldt-Universität zu Berlin für die freundliche Aufnahme und Unterstützung. Den Mitarbeitern und Doktoranden der Max-Planck-Arbeitsgruppe, allen voran Herrn Dr. Erich Runge, danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Einen herzlichen Dank auch an Prof. M. Chergui von der Universität Lausanne für den stimulierenden Aufenthalt im Sommer 1994 in seiner Arbeitsgruppe und die lehrreichen Diskussionen über NO in Edelgasmatrizen.

Ein ebensolcher Dank an Prof. Schwentner von der Freien Universität Berlin für die Anregungen zur Untersuchung des HCl in Ar. Desgleichen ein Dank an Dr. B. Schmidt aus der Arbeitsgruppe von Prof. J. Manz an der Freien Universität Berlin für die zahlreichen Diskussionen.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes, die mich während meines Studiums materiell und ideell gefördert hat, danke ich ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die Teile dieser Arbeit finanziert hat.

Schließlich danke ich meiner zukünftigen Frau für ihre Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts und für ihre Geduld, besonders in der letzten Phase der Promotion.

---

# Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Berlin, im Januar 1998

---

# Lebenslauf

8. August 1967	geboren in Bernau
1982 – 1986	Besuch der Spezialechule für Mathematik “Heinrich Hertz” in Berlin
Sept. 1986	Abitur an der “Heinrich Hertz”-Schule
Nov. 1986 – April 1988	Wehrdienst
Sept. 1988 – März 1994	Physikstudium an der Humboldt-Universität, Diplom über ”Magneto-optische Anisotropie in semimagnetischen Quantengraben”
1990 – 1994	Stipendiat der “Studienstiftung des deutschen Volkes”
1994 – 1997	Arbeit an der Promotion über “Beschreibung der stationären optischen Funktionen offener Molekularsysteme mittels Dichtematrixtheorie”